



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Diseño, control y análisis de seguridad del conjunto Reactor-Torre en una planta industrial de producción de MTBE.

Design, process control and safety analysis of a reactor and distillation tower in a MTBE production industrial plant.

Autora:

Ana Eva Sanz Matute

Directores:

Alberto Gonzalo Callejo

Eduardo Montijano Muñoz

Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza

2020

## AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, Alberto Gonzalo y Eduardo Montijano,  
me gustaría agradecerles por todo el tiempo dedicado  
a ayudarme y guiarme para sacar este proyecto adelante.

A mis padres, por su paciencia, por no dejarme nunca tirar la toalla.

A Esther, por ser mi guía y mi eterna acompañante,  
me enseñaste “con valor”, y así ha sido.

A mis compañeras de carrera,  
que se han convertido en compañeros de vida;  
por estar siempre, por animarme, aconsejarme,  
hacerme reír y llorar de la risa.  
Un pedazo de este proyecto también es vuestro.

Por último, a ti, abuelo,  
por instarme siempre a pensar, a deducir,  
a cuestionarlo todo.  
Espero que estés orgulloso.

Gracias.

# Diseño, control y análisis de seguridad del conjunto Reactor-Torre en una planta industrial de producción de MTBE.

## Resumen

En este trabajo se va a realizar el diseño de un reactor de síntesis de MTBE, uno de los aditivos más importantes que se añade a la gasolina, hasta en un 15% en volumen, para mejorar sus propiedades como combustible.

A raíz de la importancia de este oxigenante se ha planteado como objetivo el diseño de un reactor para una planta de producción de MTBE, cuya producción será de 700000 toneladas métricas de MTBE al año. Para cumplir este objetivo, se añadirá una torre de destilación, de manera que se separe el producto MTBE de uno de sus reactivos. De esta manera, el MTBE saldrá de la planta con mayor pureza.

Adicionalmente, se ha realizado una simulación de la planta en el programa *Aspen Hysys*®, para comparar los resultados obtenidos con los del diseño realizado. Por último, se ha realizado una simulación del comportamiento dinámico del reactor en el programa matemático *MatLab*.

Para un funcionamiento óptimo de la planta química industrial, resulta imprescindible tener un buen sistema de control regulatorio. De esta forma todas las variables importantes, como la composición de la corriente final, la temperatura de reacción y la presión, deben ser medidas y controladas rigurosamente, manteniéndose, pese a las posibles perturbaciones, dentro de unos intervalos conocidos y constantes. Se han diseñado los lazos de control regulatorio necesarios.

Por otro lado, no debe olvidarse que la industria del petróleo y sus derivados ostenta el mayor porcentaje de accidentes en todo el mundo, por lo que resulta imposible diseñar esta planta sin efectuar un análisis de los posibles riesgos y las consecuencias de éstos sobre la seguridad de los empleados de la misma. Por tanto, en la última parte de este proyecto se analizarán los riesgos de cada zona, siguiendo el Método *HAZOP* de análisis de riesgos, de forma que se puedan definir los puntos de mayor peligro donde es necesario aplicar un control de la seguridad.

En consecuencia, se han estudiado las opciones de seguridad más eficientes, implantándose sistemas de alarmas, enclavamientos y sistemas de alivio para garantizar un funcionamiento eficiente y seguro de la planta.

# ÍNDICE GENERAL

1.	Introducción, objetivos y alcance.....	1
2.	Antecedentes .....	3
2.1.	MTBE.....	3
2.2.	Propiedades de MTBE .....	4
3.	Dimensionado del reactor.....	6
3.1.	Obtención de la ecuación cinética y datos para el dimensionado .....	6
3.2.	Diseño del reactor.....	8
3.2.1.	Balances de materia y energía.....	9
3.2.2.	Simulación con el Método de Runge-Kutta en Microsoft Excel.....	12
3.3.	Simulación con el programa <i>Aspen Hysys</i> ® .....	15
4.	Diseño de un sistema de control regulatorio .....	18
4.1.	Elección de variables a controlar .....	18
4.2.	Control de la concentración.....	19
4.3.	Control de la producción .....	21
4.4.	Control de la temperatura .....	22
4.5.	Control regulatorio de la torre de destilación.....	23
5.	Estudio de seguridad .....	28
5.1.	Análisis de seguridad. <i>Hazard Studies</i> . .....	28
5.1.1.	Hazard Study 1 .....	29
5.1.2.	Hazard Study 2 .....	30
5.1.3.	Hazard Study 3 .....	31
5.2.	Conclusiones del Estudio de Riesgos.....	32
6.	Control para la seguridad. ....	34
6.1.	Elección de válvulas de control.....	34
6.2.	Alarmas .....	35
6.3.	Enclavamientos .....	38
6.4.	Sistemas de alivio.....	40
7.	Modelo dinámico del proceso .....	42
8.	Conclusiones y trabajos futuros .....	46
9.	Bibliografía .....	47

## ANEXO A. CARACTERÍSTICAS, USOS, EFECTOS Y PRODUCCIÓN DE MTBE

1. Otras características del MTBE.....	A.1
2. Toxicología del TBE y efectos en humanos.....	A.2
3. Usos del MTBE.....	A.2
3.1. <i>Aditivo de gasolinas</i> .....	A.2
3.2. <i>Otros usos</i> .....	A.4
4. Solubilidad del MTBE en agua y problemas asociados.....	A.4
5. Producción de MTBE.....	A.6
5.1. <i>MTBE a escala industrial</i> .....	A.6
5.2. <i>MTBE en España. Posible sustitución por ETBE</i> .....	A.7

## ANEXO B. ESTUDIO DE LA REACCIÓN QUÍMICA DE SÍNTESIS DE MTBE

B.1. Análisis de materias primas, reacciones secundarias y catalizadores.....	B.1
1. Reacción química.....	B.1
2. Materias primas.....	B.1
2.1. <i>Metanol</i> .....	B.1
2.2. <i>Isobuteno</i> .....	B.3
2.3. <i>Tert-butanol</i> .....	B.5
3. Catalizadores.....	B.5
3.1. <i>Amberlyst 15</i> .....	B.5
3.2. <i>Lewatit SPC 118</i> .....	B.7
4. Reacciones secundarias.....	B.8
B.2. Análisis y selección del modelo cinético y el tipo de reactor a utilizar.....	B.10
1. Mecanismos de reacción.....	B.10
1.1. Modelo cinético tipo LHHW.....	B.10
1.2. Modelo de cinéticas simples.....	B.12
1.3. Modelo cinético tipo Eley-Rideal.....	B.13
2. Elección del tipo de reactor.....	B.14
B.3. Determinación de condiciones iniciales y ecuaciones dependientes de $T^a$ .....	B.16
1. Condiciones iniciales.....	B.16
1.1. Relación Isobuteno/Metanol.....	B.16
1.2. Temperatura y presión.....	B.17
2. Valor de la constante termodinámica.....	B.18
3. Actividades de los compuestos.....	B.19
4. Coeficientes termodinámicos para el Balance de Energía.....	B.21

## ANEXO C. PRODUCCIÓN OBJETIVO Y SECCIÓN DEL REACTOR

1. Producción objetivo de MTBE.....	C.1
2. Cálculo de la sección necesaria del reactor multi-tubular.....	C.2

## ANEXO D. APLICACIÓN DEL MÉTODO RK4 EN CASO ADIABÁTICO

1. Condiciones iniciales.....	D.1
2. Análisis de resultados.....	D.3

3. Evaluación de calores específicos y coeficientes de actividad.....	D.4
---	-----

#### **ANEXO E. TABLAS DE RESULTADOS DE RK4**

1. Caso adiabático .....	E.1
2. Caso con refrigeración .....	E.2

#### **ANEXO F. ESTIMACIÓN DEL VALOR U**

1. Definición de U y $R_T$ .....	F.1
2. Aplicación de correlaciones y cálculo de U .....	F.2

#### **ANEXO G. SIMULACIÓN EN ASPEN HYSYS ®**

1. Simulación del reactor.....	G.1
2. Simulación de la torre de destilación .....	G.4

#### **ANEXO H. ESTUDIOS DE SEGURIDAD**

H.1. Hazard Study 1 .....	H.1
1. Peligrosidad e indicaciones H de los productos utilizados.....	H.1
2. Reacciones químicas que tienen lugar .....	H.2
3. Matriz de interacción.....	H.2
4. Estudio de incidentes anteriores .....	H.3
5. Estudio de seguridad inherente .....	H.4
H.2. Hazard Study 2 .....	H.6
1. Posibles situaciones de peligro.....	H.6
2. Zona 1 .....	H.7
3. Zona 2 .....	H.7
4. Zona 3 .....	H.8
H.3. Hazard Study 3 .....	H.9
1. Procedimiento del <i>Hazard Study 3</i> .....	H.9
2. Matrices HAZOP .....	H.11

#### **ANEXO I. OBTENCIÓN DE UN MODELO DINÁMICO EN MATLAB**

1. Obtención de las ecuaciones dinámicas .....	I.1
--	-----

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del MTBE .....	4
Tabla 2. Condiciones de reacción para el diseño del reactor .....	7
Tabla 3. Medidas del reactor .....	9
Tabla 4. Nomenclatura utilizada en el balance de materia .....	10
Tabla 5. Nomenclatura utilizada en el Balance de Energía .....	11
Tabla 6. Datos iniciales .....	13
Tabla 7. Comparación de resultados.....	16
Tabla 8. Características de la torre de destilación simulada en Hysys ® .....	17
Tabla 9. Esquema de los lazos de control regulatorio de la torre .....	25
Tabla 10. Niveles de un HS .....	28
Tabla 11. Elección del tipo de válvulas de control .....	35
Tabla 12. Variables establecidas .....	43
Tabla A.1. Densidad y presión de vapor de MTBE a distinta T <sup>a</sup> .....	A.1
Tabla A.2. Principales oxigenantes .....	A.3
Tabla A.3. Azeótropos de MTBE .....	A.4
Tabla A.4. Métodos de eliminación de MTBE de aguas subterráneas .....	A.6
Tabla A.5. Comparación MTBE – ETBE .....	A.8
Tabla B.1.1. Propiedades CH <sub>3</sub> OH .....	B.2
Tabla B.1.2. Condiciones para producción de MeOH .....	B.3
Tabla B.1.3. Propiedades del Isobuteno .....	B.4
Tabla B.1.4. Propiedades del TBA .....	B.5
Tabla B.1.5. Propiedades Amberlyst 15 .....	B.6
Tabla B.1.6. Constantes de adsorción en Amberlyst 15 .....	B.7
Tabla B.1.7. Propiedades K 2621 .....	B.7
Tabla B.2.1. Modelos propuestos .....	B.11
Tabla B.2.2. Nomenclatura de la ecuación de velocidad del modelo LHHW .....	B.12
Tabla B.2.3. Nomenclatura de la ecuación de velocidad del modelo de Eley Rideal .....	B.14
Tabla B.3.A. Efecto de la relación MeOH/IB para una T <sup>a</sup> de entrada de 55°C .....	B.16
Tabla B.3.2. Nomenclatura y significado de la Ecuación B.3.2 .....	B.18
Tabla B.3.3. Constantes termodinámicas K <sub>a</sub> en distintos trabajos .....	B.18
Tabla B.3.4. Coeficientes de actividad en el estudio de Tejero y cols .....	B.20
Tabla B.3.5. Calores específicos de los compuestos .....	B.21
Tabla B.3.6. Constantes de Antoine .....	B.21
Tabla B.3.7. Calores de vaporización .....	B.22
Tabla D.1. Condiciones iniciales para el caso adiabático .....	D.2

Tabla D.3. Evolución de $c_p$ y $\gamma_x$ .....	D.6
Tabla E.1. Resultados caso adiabático.....	E.1
Tabla E.2. Resultados caso intermedio con $v_{\text{agua}}=0,5 \text{ m s}^{-\text{s}}$ .....	E.2
Tabla F.1. Nomenclatura y significado de la ecuación de $R_T$ .....	F.1
Tabla F.2. Nomenclatura de las ecuaciones de números adimensionales y significado .....	F.2
Tabla F.3. Valores de cada constante para cada fluido.....	F.3
Tabla F.4. Resultados del cálculo de los números adimensionales .....	F.3
Tabla F.5. Valores de las constantes C y m en cálculos de convección forzada .....	F.4
Tabla F.6. Obtención del número de Nusselt y valor de $h$ .....	F.4
Tabla F.7. Obtención del valor de U .....	F.5
Tabla G.1. Características del reactor.....	G.2
Tabla G.2. Características de la primera aproximación de la torre.....	G.5
Tabla 3. Resultados de la separación.....	G.6
Tabla H.1.1. Indicaciones H de los productos utilizados.....	H.1
Tabla H.1.2. Matriz de interacciones.....	H.3
Tabla H.1.3. Índice ISI .....	H.5
Tabla H.2.1. Posibles situaciones de peligro, causas y consecuencias directas.....	H.6
Tabla H.2.2. <i>Hazard Study 2</i> en Zona 1. Reactor multi-tubular .....	H.7
Tabla H.2.3. <i>Hazard Study 2</i> en Zona 2. Torre de destilación.....	H.7
Tabla H.2.4. <i>Hazard Study 2</i> en Zona 3. Torre de destilación, zona de cola.....	H.8
Tabla H.3.1. Lista de palabras guía a usar en un análisis HAZOP .....	H.9
Tabla H.3.2. Parámetros aplicables .....	H.10
Tabla H.3.3. <i>Hazard Study 3</i> en Zona 1. Reactor .....	H.11
Tabla H.3.4. <i>Hazard Study 3</i> en Zona 2. Torre de destilación.....	H.12
Tabla I.1. Valores constantes en los BdM y BdE .....	I.3
Tabla I.2. Variables iniciales .....	I.3

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de MTBE.....	3
Figura 2. Reacción de síntesis de MTBE.....	3
Figura 3. Evolución de la temperatura.....	14
Figura 4. Perfil de velocidad de reacción a lo largo del reactor .....	14
Figura 5. Perfil de conversión de IB a lo largo del reactor .....	15
Figura 6. Sistema a controlar: Reactor y refrigeración .....	19
Figura 7. Control ratio de concentración .....	21



Figura 8. Control regulatorio del caudal.....	22
Figura 9. Control regulatorio de la temperatura .....	23
Figura 10. Esquema de la torre de destilación.....	24
Figura 11. Sistema de control regulatorio de la torre de destilación .....	26
Figura 12. Control regulatorio de la planta.....	27
Figura 13. Alarmas en el reactor .....	37
Figura 14. Alarmas en la torre de destilación .....	38
Figura 15. SIS en el reactor .....	39
Figura 16. SIS en la torre de destilación.....	40
Figura 17. Control regulatorio y para la seguridad de la planta.....	41
Figura 18. Aproximación PFR a CSTR.....	42
Figura 19. Aproximación del tramo 1 a un CSTR.....	42
Figura 20. Modelo dinámico del primer tramo del reactor .....	44
Figura 21. Evolución de C_IB1, C_MeOH1, C_MTBE1.....	44
Figura 22. Evolución de T_1 .....	45
Figura A.1. Estructura de los éteres oxigenantes.....	A.2
Figura A.2. Evolución del N.O. de las gasolinas en función de MTBE añadido.....	A.4
Figura B.1.1. Estructura del metanol .....	B.2
Figura B.1.2. Estructura del isobuteno .....	B.3
Figura B.1.3. Estructura del t-butanol .....	B.5
Figura B.3.1. Evolución de los coeficientes de actividad con la temperatura .....	B.20
Figura C.1. Distintos arreglos de una disposición de tubos triangular .....	C.3
Figura C.2. Distribución hexagonal de tubos en un reactor multi-tubular.....	C.4
Figura D.1. Evolución de la composición de la corriente.....	D.3
Figura D.2. Perfil de conversión de IB a lo largo del reactor .....	D.3
Figura D.3. Evolución de la temperatura de trabajo.....	D.4
Figura D.4. Perfil de velocidades a lo largo del reactor .....	D.5
Figura G.1. Definición de las ecuaciones cinéticas en <i>Hysys</i> ® .....	G.1
Figura G.2. Definición de las constantes cinéticas y los órdenes de las reacciones .....	G.2
Figura G.3. Características del reactor en <i>Aspen Hysys</i> ® .....	G.3
Figura G.4. Características de la corriente de entrada .....	G.3
Figura G.5. Composición de la corriente de entrada .....	G.3
Figura G.6. Composición de la corriente de salida.....	G.4
Figura G.7. Reactor PFR .....	G.4
Figura G.8. Condiciones de la torre de destilación.....	G.5
Figura G.9. Torre de destilación diseñada .....	G.6
Figura I.1. Equivalencia PFR a CSTR.....	I.1

## 1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ALCANCE

---

Pese a que la industria del petróleo lleva más de 300 años siendo una parte importante de la Historia Industrial Moderna, no fue hasta mitad del siglo XX que el petróleo consiguió su estatus actual como componente imprescindible de la política, economía, sociedad y tecnología del primer mundo, a raíz de la invención del motor de combustión interna.

No cabe duda de que la industria derivada del petróleo se ha afianzado como la base de la economía mundial, siendo el precio del petróleo hoy en día el valor más observado y controlado del globo.

Alrededor del petróleo y de su necesidad de ser procesado para poder ser utilizado como combustible o como materia prima para la producción de una gran cantidad de materiales, se han forjado numerosas industrias; definiéndose incluso una rama de la Ingeniería Química, la petroquímica, que se dedica exclusivamente al procesamiento de crudo.

El fin de este proyecto es el correcto diseño de un reactor con una torre adyacente para producir MTBE, uno de los aditivos más importantes que se añade a la gasolina, hasta en un 15% en volumen, para mejorar sus propiedades como combustible.

Este proyecto ha sido dividido en tres grandes apartados, correspondientes a los tres objetivos principales de este trabajo.

Por un lado, el **primer objetivo** de este proyecto es un correcto diseño y dimensionado de un reactor multi-tubular para producir MTBE. Para ello, tras una revisión bibliográfica y una síntesis de las características y propiedades más importantes de este compuesto, se ha realizado un estudio de las diversas cinéticas aplicables a la reacción, seleccionándose la más adecuada de acuerdo a criterios como la facilidad de manejo de las ecuaciones o la fiabilidad de los resultados obtenidos.

Tras la selección de la ecuación cinética se ha llevado a cabo un estudio y una posterior selección de las condiciones de operación óptimas (temperatura, presión, caudales de entrada) para obtener la producción objetivo. Posteriormente, tras la selección de las características de los tubos que forman el reactor (cantidad, diámetro, material y espesor) se ha procedido a un análisis del comportamiento del reactor en diferentes condiciones.

Se han estudiado dos casos (adiabático y con refrigeración por agua), para los cuales se ha calculado una estimación del valor de la transmitancia térmica a través de las paredes del tubo. Este estudio se ha hecho aplicando el método iterativo de Runge Kutta de Cuarto Orden en el programa *Microsoft Excel*. Se han analizado los resultados y, por último, se ha realizado una simulación del reactor y de la torre de destilación adyacente en el programa *Aspen Hysys*®, para comparar resultados y obtener conclusiones.

El **segundo objetivo** de este proyecto es el diseño de un sistema de control regulatorio para las variables más importantes del reactor multi-tubular y la torre de destilación adyacente. Este diseño incluye la selección motivada de variables a controlar; el diseño de los lazos de control regulatorio y la elección de los sensores a utilizar. Se han adjuntado a su vez los esquemas de control regulatorio en forma de diagrama de flujos *flowsheet*, especificando las válvulas de control, los sensores, controladores y transmisores que se colocarán en toda la planta y las conexiones entre ellos.

Adicionalmente, se ha llevado a cabo el diseño de las ecuaciones dinámicas de los tres lazos de control del reactor, con el objetivo de obtener un modelo dinámico con el que se pueda simular la evolución de las variables más importantes del reactor (temperatura, caudal y concentración) a lo largo del tiempo. A continuación, se ha simulado dicho modelo dinámico en lazo abierto en el programa matemático *MatLab* y se han tomado las conclusiones adecuadas.

Por último, el **tercer objetivo** de este proyecto es la realización de un análisis de los riesgos del conjunto reactor-torre de la planta. Para ello, se ha seguido el procedimiento de análisis *Hazard Studies*, en sus niveles 1, 2 y 3. A raíz de este análisis de los riesgos más importantes, tras haber seleccionado las zonas con más riesgo, se han propuesto las mejores medidas para prevenir riesgos y peligros.

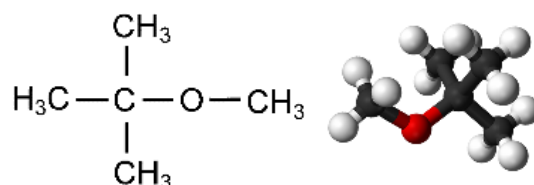
A partir de este análisis, se ha diseñado un sistema de control para la seguridad en el reactor y la torre de destilación independiente del control regulatorio. Este diseño ha consistido en la elección de la modalidad de las válvulas de control, la instalación de alarmas y enclavamientos para las variables más importantes, tras un razonamiento de los peligros que supone la variación de cada una de ellas; y los sistemas de alivio de presión adecuados. Se ha dibujado en el *flowsheet* del proceso el esquema de dicho control para la seguridad.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. MTBE

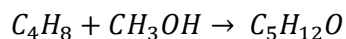
El MTBE, éter metil-tert-butílico o metil tert-butil éter ( $C_5H_{12}O$ ) (*Figura 1*), es un líquido inflamable e incoloro con un desagradable olor característico, parecido al del dietil-éter. Este compuesto es mayormente usado como un aditivo oxigenante en las gasolinas, debido a su elevado grado de octanaje.

El MTBE es una sustancia manufacturada, de alto peso molecular, sintetizado por primera vez en 1904 (1). Ya desde finales de la Segunda Guerra Mundial se empezaron a estudiar las propiedades de este compuesto como un aditivo en las gasolinas, aunque no fue hasta los años 70 que su síntesis a escala industrial comenzó a tener relevancia.

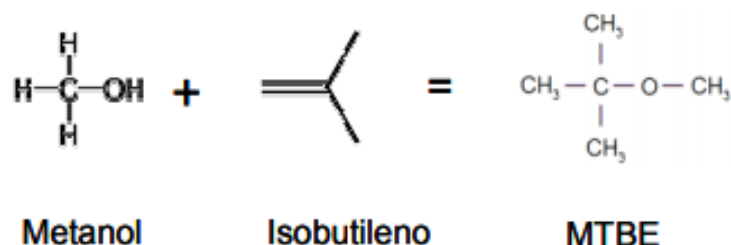


*Figura 1. Molécula de MTBE*

Este compuesto se obtiene habitualmente de la reacción de isobuteno (o isobutileno) y metanol en cantidades equimolares, en presencia de un catalizador ácido sólido, como pueden ser las bentonitas, zeolitas o resinas de intercambio iónico, siendo éstas últimas las más utilizadas en la producción industrial. La reacción de síntesis (*Ecuación 1*) es débilmente exotérmica, con un calor de reacción de  $-37,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .



Ec. 1



*Figura 2. Reacción de síntesis de MTBE*

## 2.2. PROPIEDADES DE MTBE

Las propiedades físicas más relevantes del éter metil-tert-butílico se pueden ver en la *Tabla 1*. (1)

*Tabla 1. Propiedades físicas del MTBE*

<b><i>Peso molecular</i></b>	88,15 g mol <sup>-1</sup>
<b><i>Punto de fusión</i></b>	-108,6°C
<b><i>Punto de ebullición</i></b>	55,3°C
<b><i>Solubilidad en agua (20°C)</i></b>	4,8g /100 g de agua
<b><i>Presión de vapor (25°C)</i></b>	245 mm Hg
<b><i>Temperatura de ignición</i></b>	460°C
<b><i>Constante de Henry (25°C)</i></b>	5,87E-4 atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
<b><i>Constante dieléctrica (20°C)</i></b>	4,5
<b><i>Viscosidad (20°C)</i></b>	0,36 mPa s
<b><i>Calor específico (20°C)</i></b>	2,18 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b><i>Calor de vaporización</i></b>	337 kJ kg <sup>-1</sup>
<b><i>Calor de combustión</i></b>	-34,88 MJ kg <sup>-1</sup>

Adicionalmente, este compuesto es muy estable en condiciones alcalinas, neutrales y levemente ácidas. Además, el MTBE reacciona violentamente con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión; y no es muy estable en presencia de ácidos fuertes.

En el *Anexo A* puede consultarse un análisis realizado sobre los usos más comunes del MTBE. Se destaca su utilidad como aditivo de la gasolina y una breve comparación con otros compuestos que contienen plomo, anteriormente usados para mejorar su octanaje.

Además, se detallan los efectos secundarios del MTBE tras una exposición prolongada al mismo, así como los efectos medioambientales del mismo. Uno de los problemas más comunes que se ha analizado en este anexo es su alta solubilidad en agua que, junto con su baja densidad, hace que el MTBE alcance fácilmente las aguas subterráneas en caso de derrame. Este problema medioambiental requiere de una tecnología eficiente de descontaminación.

Por último, en este Anexo también se detalla brevemente la historia del MTBE, mencionando las principales empresas productoras de este compuesto a escala mundial (destacando Lyondell y Sabic), al igual que su capacidad de producción de este compuesto. También se puede ver un estudio de la evolución del oxigenante en España, además de una breve comparativa del MTBE con otro oxigenante, el etil terc-butil éter, ETBE; que amenaza con sustituir al MTBE como el principal aditivo de las gasolinas.

### 3. DIMENSIONADO DEL REACTOR

---

#### 3.1. OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA Y DATOS PARA EL DIMENSIONADO

Como se ha dicho anteriormente (*Apartado 2.1*), el MTBE es un material que no se produce naturalmente, sino que debe ser sintetizado en un reactor químico. En este apartado se ha analizado la reacción química sobre la que se va a trabajar en el proyecto. La cinética real de este compuesto es complicada, ya que se trata de una reacción química catalizada, poco favorecida por la termodinámica.

El objetivo principal de este apartado es obtener unas condiciones de reacción tales que se pueda obtener el mayor rendimiento posible del proceso. Para ello, se debe tener en cuenta la propia reacción química, los tipos de catalizador, la presión, temperatura y posibles reacciones secundarias.

Por tanto, previamente al dimensionado del reactor, se debe hacer un análisis exhaustivo de cada variable que participa y tiene influencia en el proceso químico de síntesis de MTBE. Este análisis incluye un estudio de la reacción química principal, la síntesis de MTBE a partir de Isobuteno y Metanol, detallando las características más importantes de los reactivos. Además, se han tenido en cuenta las reacciones secundarias y las condiciones de temperatura y presión en las cuales estas tienen lugar, razonando su importancia sobre la reacción global.

Se ha redactado también un análisis comparativo de los catalizadores más utilizados en la industria para la síntesis de MTBE, Amberlyst 15 y Lewatit SPC 118; eligiéndose después el más adecuado. Todo el análisis detallado de las condiciones de operación que se ha realizado para este proyecto puede consultarse en el *Anexo B.1*.

Adicionalmente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los distintos mecanismos de reacción que pueden utilizarse para representar el comportamiento de la reacción y se ha elegido el que se considera más adecuado. Así, se han comparado los modelos de cinéticas simples, el modelo de adsorción y el modelo de *Eley-Rideal*. Una vez decidido el mecanismo de reacción que se ha aplicado, con su ecuación cinética, se ha seleccionado el tipo de reactor más adecuado para obtener las producciones máximas, tras una breve comparación entre ellos. Este análisis viene detallado en el *Anexo B.2*.

Por último, tras la elección del reactor, se han seleccionado las condiciones iniciales de operación más adecuadas para el sistema diseñado. Esto incluye la relación entre reactivos, la temperatura y la presión de trabajo. En consecuencia, para poder hacer una simulación real del comportamiento del reactor, se han seleccionado las ecuaciones que relacionen variables que aparecen en la ecuación de velocidad (*Ecuación B.2.10*), como la constante termodinámica del equilibrio, así como los distintos coeficientes de actividad, con la temperatura. El proceso de obtención de estas ecuaciones, así como la elección de las condiciones iniciales más favorables para un mayor rendimiento del proceso, vienen explicados en el *Anexo B.3*.

A continuación, se han resumido las conclusiones obtenidas de estos análisis:

En este proyecto se va a utilizar el modelo cinético de *Eley-Rideal*<sup>2</sup>, en un reactor multi-tubular refrigerado cuyo diseño se describe en detalle en el siguiente apartado. Los datos con los que han trabajado (*Anexos B.1, B.2 y B.3*), se resumen en la *Tabla 2*.

*Tabla 2. Condiciones de reacción para el diseño del reactor*

<b>CONDICIONES INICIALES</b>	
<b><i>Temperatura de trabajo</i></b>	<i>50-70°C</i>
<b><i>Presión</i></b>	<i>15 bar</i>
<b><i>Fase de los compuestos</i></b>	<i>Líquida</i>
<b><i>Tipo de refrigeración</i></b>	<i>Agua</i>
<b><i>Catalizador</i></b>	<i>Amberlyst 15</i>
<b><i>Densidad del lecho</i></b>	<i>608 kg m<sup>-3</sup></i>
<b><i>Relación MeOH/IB</i></b>	<i>1,1</i>
<b><i>Modelo cinético</i></b>	<i>Eley-Rideal (Rehfinger)</i>
<b><i>k<sub>0</sub></i></b>	<i>6,3E12 mol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup></i>
<b><i>E<sub>a</sub></i></b>	<i>85,4 kJ mol<sup>-1</sup></i>
<b><i>-ΔH<sub>R</sub></i></b>	<i>-37,7 kJ mol<sup>-1</sup></i>



### 3.2. DISEÑO DEL REACTOR

En este apartado se presentan los resultados del diseño y dimensionado del reactor multi-tubular que ha sido planteado como objetivo en este proyecto. La producción elegida como objetivo es de 700000 Tm año<sup>-1</sup>, en base a un análisis de los datos de producción en diversas plantas reales. Dicho estudio puede verse en el *Anexo C*.

Para un buen diseño del reactor, es necesario evaluar las ecuaciones de diseño, contando con los balances de materia y energía; y, a continuación, analizar los resultados de diversos escenarios de funcionamiento que se han planteado en el reactor. El tipo de reactor elegido es un reactor tipo flujo pistón multi-tubular (PFR) con una camisa para el fluido refrigerante.

Resulta imprescindible conocer el volumen del reactor, cuya elección depende de la producción deseada y el tiempo de residencia que deberán estar en el reactor para poder obtener la producción objetivo.

Como se trabaja con caudales de líquido (la reacción en las condiciones fijadas tiene lugar en fase líquida), se ha supuesto una velocidad de circulación constante a lo largo del reactor. A partir de esta velocidad de circulación (fijada con un valor de 0,1 m s<sup>-1</sup>) y del caudal volumétrico de isobuteno y metanol que entra al reactor, se ha podido obtener la sección necesaria de paso. Este valor se mantiene constante.

El área de paso necesaria para el caudal de isobuteno y metanol de entrada, habiendo considerado el espacio ocupado por el catalizador y su porosidad, es de 0,578 m<sup>2</sup>. Para evitar los perfiles radiales de temperatura, se ha considerado un diámetro interno de cada tubo de 25 mm. Estos valores de diámetro de paso total y de diámetro máximo de tubo suponen que el reactor esté formado por 1694 tubos de 25 mm de diámetro interno y un espesor de 1,65 mm, según la norma UNE.

Para poder calcular la sección de la camisa del reactor que contiene los tubos se ha considerado una distancia entre centros de tubo de dos veces el diámetro y una distribución de tubos triangular. La *Tabla 3* proporciona, a modo de resumen, los resultados del estudio realizado en el *Anexo C*.

Tabla 3. Medidas del reactor

<b>DIMENSIÓN</b>	<b>VALOR</b>
<i>Diámetro exterior de 1 tubo</i>	28,3 mm
<i>Distancia entre centros de tubos</i>	66,6 mm
<i>Número de tubos</i>	1694
<i>Diámetro de la carcasa</i>	2,63 m
<i>Sección total</i>	5,32 m <sup>2</sup>

En los apartados siguientes se ha calculado la longitud total del reactor, de forma que se cumplan las condiciones de producción deseadas.

### 3.2.1. Balances de materia y energía

La conversión objetivo del reactor seleccionada es de 85,4%, tras un estudio de producciones disponible en el Anexo C. Para la estimación de la longitud de reactor necesaria se ha simulado el comportamiento de dicho reactor en diferentes circunstancias.

Para ello, se ha partido de los balances de energía y materia, que junto con la termodinámica y la cinética permitirá determinar una longitud de reactor necesaria. Para cada compuesto de reacción, se ha aplicado un Balance de Materia en estado estacionario, cuya nomenclatura viene definida y explicada en la Tabla 4:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generado} - \text{Reaccionado} = \text{Acumulado} = 0$$

$$F_{IB1} \left( \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) = F_{IB0} \left( \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) - \rho \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) * S * dL(\text{m}^3) * (-r_{IB}) \left( \frac{\text{kmol}}{\text{hkg}} \right) \quad \text{Ec. 2}$$

$$F_{MeOH1} = F_{MeOH0} - \rho * S * dL * (-r_{IB}) \quad \text{Ec. 3}$$

$$F_{MTBE1} = F_{MTBE0} + \rho * S * dL * (-r_{IB}) \quad \text{Ec. 4}$$

Tabla 4. Nomenclatura utilizada en el balance de materia

Símbolo	Significado
$F_{X0}$	Caudal de entrada del compuesto X al diferencial de longitud ( $\text{kmol h}^{-1}$ )
$F_{X1}$	Caudal de salida del compuesto X del diferencial de longitud ( $\text{kmol h}^{-1}$ )
$\rho$	Densidad aparente del lecho ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$S$	Sección total de paso de reactivos y productos ( $\text{m}^2$ )
$dL$	Diferencial de longitud (m)
$(-r_{IB})$	Valor de la velocidad de reacción ( $\text{kmol h}^{-1} \text{kg}^{-1}$ )

Al tratarse de un reactor tipo PFR, se debe hacer un balance a cada diferencial de volumen, ya que los caudales molares para cada compuesto cambian con la posición dentro del reactor.

Como se ha comentado, la ecuación cinética seleccionada tras el estudio llevado a cabo es la Ecuación 5, correspondiente a la Ecuación B.2.10, en el Anexo B.2.

$$-r_{IB} = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} * \left( \frac{a_{IB}}{a_{MeOH}} - \frac{1}{K_a} * \frac{a_{MTBE}}{a_{MeOH}^2} \right) \quad \text{Ec. 5}$$

La constante termodinámica,  $K_a$ , es variable a lo largo del reactor, dependiendo de la temperatura. Se dispone también, por tanto, de la ecuación que relacionan la constante termodinámica  $K_a$  con la temperatura.

$$\ln K_a = -4.75 * \ln(T) + \frac{7300}{T} + 1.17 * 10^{-2}T - 4.8 * 10^{-6}T^2 + 2.5 * 10^{-9}T^3 \quad \text{Ec. 6}$$

Por su parte, las actividades de cada compuesto pueden ser calculadas a partir de las fracciones molares de los mismos y de sus coeficientes de actividad, cuya dependencia con la temperatura está explicada según las Ecuaciones 8 y 9, correspondientes a las Ecuaciones B.3.6 y B.3.7, en el Anexo B.3. No se considerará, para este apartado, ninguna reacción en paralelo.

$$a_X = \gamma_X X_X \quad \text{Ec. 7}$$

$$\gamma_{IB} = 0,0016T + 0,7649 \quad \text{Ec. 8}$$

$$\gamma_{MeOH} = -0.0133T + 6,9442 \quad \text{Ec. 9}$$

Además, para el diseño se ha tenido en cuenta el Balance de Energía global, también en estado estacionario. Los caudales de cada compuesto son dependientes, no sólo de la cantidad de materia

total que circula por el reactor, sino también de la temperatura de la mezcla y la evolución de su composición a lo largo de la longitud del reactor.

$$F_T * \bar{c}_p * dT + (-\Delta H_r)(-r_{IB})\rho S dL = UA (T - T_{mf}) \quad \text{Ec. 10}$$

La Ecuación 10 corresponde al Balance de Energía utilizado en el diseño, cuya nomenclatura viene explicada en la Tabla 5.

Tabla 5. Nomenclatura utilizada en el Balance de Energía

Símbolo	Significado
$F_T * \bar{c}_p$	Sumatorio de cada uno de los caudales molares distintos ( $\text{mol h}^{-1}$ ) multiplicado por su calor específico (dependiente de la temperatura, en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en un determinado punto del reactor ( $dL$ ), desarrollado en la Ecuación 11
$-\Delta H_r$	Entalpía de reacción ( $\text{kJ kmol}^{-1}$ )
$\rho S dL$	Densidad aparente del lecho ( $\text{kg m}^{-3}$ ) multiplicado por la sección de paso total ( $\text{m}^2$ ) a través del reactor y por el diferencial de longitud ( $\text{m}$ )
$U$	Coficiente global de transmisión de calor entre paredes ( $\text{kJ m}^{-2}\text{K}^{-1}\text{h}^{-1}$ )
$A$	Área de contacto del fluido refrigerante con el tubo ( $\text{m}^2$ )
$T$	Temperatura del interior del tubo ( $\text{K}$ ) en cada punto
$T_{mf}$	Temperatura del fluido refrigerante ( $\text{K}$ ), considerada constante

Desarrollando esta ecuación, para cada diferencial de longitud  $dL$  se obtiene el Balance definido en la Ecuación 11.

$$\left( F_{IB} * c_{pIB}(T) + F_{MeOH} * c_{pMeOH}(T) + F_{MTBE} * c_{pMTBE}(T) \right) * dT + (-\Delta H_r)(-r_{IB})\rho S dL = UA (T - T_{mf}) \quad \text{Ec. 11}$$

Con estos datos, se ha realizado la simulación del reactor multi-tubular, siendo el objetivo planteado el diseño de un reactor que produzca  $1273 \text{ kmol h}^{-1}$  de MTBE que será separado de uno de sus reactivos en una torre de destilación, con el objetivo de aumentar su pureza.

Para resolver las ecuaciones diferenciales, se ha utilizado el método diferencial de Runge-Kutta de Cuarto Orden (RK4), ayudado por el programa Microsoft Excel. Se ha calculado para cada

paso  $h$  el valor de la velocidad de reacción, conociendo los caudales de entrada de cada compuesto y la temperatura a la que entran.

### 3.2.2. Simulación con el Método de Runge-Kutta en Microsoft Excel

A partir del modelo desarrollado para el reactor, se ha estudiado el avance de la reacción, los caudales molares, la temperatura y la conversión del reactivo limitante (isobuteno).

Inicialmente, se llevó a cabo un análisis del comportamiento del reactor en el caso adiabático (sin intercambio de calor con el ambiente). La aplicación del método de Runge-Kutta para este caso, así como su estudio y las conclusiones obtenidas, vienen recogidos en el *Anexo D*.

Aplicando el método de RK4 en el caso adiabático, se ha obtenido un incremento máximo de temperatura de 20°C. Según este estudio, se ha podido observar que, en condiciones adiabáticas, para una temperatura de entrada de 55°C, el equilibrio se alcanza cuando se obtiene una conversión del 80%, inferior a la deseada.

Adicionalmente, se ha realizado un estudio del comportamiento del reactor en condiciones más parecidas a las de la realidad industrial. Para conseguirlo, se ha considerado que alrededor de los tubos de reactor se dispone de una camisa refrigerante que rodea a los mismos, de manera que mediante la regulación del caudal refrigerante se pueda controlar la temperatura de reacción a lo largo de todo el reactor.

Se ha considerado que se dispone como refrigerante de agua de pozo a 15°C, temperatura que se mantiene constante a lo largo de todo el reactor.

Para poder estudiar esta situación intermedia, en primer lugar, fue necesario estimar el valor de  $U$ , transmitancia térmica (medida en  $\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) entre los dos medios (caliente y refrigerante).

Para ello, se han considerado las tres resistencias a la transferencia de calor: por convección en el fluido caliente, por conducción en la pared y por convección en el fluido frío. Una vez conocido el diámetro interno y externo de los tubos, se han tomado correlaciones para calcular los números adimensionales de Prandtl y Reynolds, a partir de los cuales se obtendrá el número de Nusselt. Con este valor es posible obtener un valor de  $U$  para cada valor de caudal de agua de refrigeración. Todos estos cálculos se detallan en el *Anexo F*.

Una vez obtenido el valor de  $UA$ , para realizar esta simulación, se han aplicado los mismos balances de materia que en el caso adiabático (*Ecuaciones 2, 3, 4*), además del Balance de Energía propuesto por la *Ecuación 11*.

Los calores específicos de cada compuesto, así como los coeficientes de actividad de los mismos, se consideraron constantes, ya que se observó en la simulación del caso adiabático (*Anexo D*), que, para un incremento de temperatura de apenas 20°C, estos valores se pueden considerar invariables.

En cuanto a los valores de  $U$  que se han obtenido, éstos varían dependiendo del caudal de refrigeración de agua que se esté introduciendo al reactor. Para poder hacerse una idea del efecto de dicha refrigeración sobre la reacción, la simulación se ha realizado para dos caudales distintos de agua ( $0,5 \text{ m s}^{-1}$  y  $3 \text{ m s}^{-1}$ ), que conducen a dos valores distintos de  $U$ . Estos caudales de refrigerante y los valores de  $U$  se modificarán por el lazo de control de la temperatura, explicado más adelante (*Apartado 5*).

Se ha seguido el mismo método de resolución de ecuaciones diferenciales de RK4, para los datos de entrada explicados en la *Tabla 6*.

*Tabla 6. Datos iniciales*

<b>DATOS</b>	<b>Unidades</b>	<b>VALORES</b>
<i>T<sub>entrada</sub></i>	<i>K</i>	328
<i>Densidad del lecho</i>	<i>g m<sup>-3</sup></i>	608000
<i>Sección de paso S</i>	<i>m<sup>2</sup></i>	0,8315
<i>Diámetro interior de 1 tubo</i>	<i>mm</i>	25
<i>Diámetro exterior de 1 tubo</i>	<i>mm</i>	28,3
<i>Número de tubos</i>	-	1694
<i>k<sub>0</sub></i>	<i>mol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup></i>	6,3E+12
<i>E<sub>a</sub></i>	<i>J mol<sup>-1</sup></i>	8,54E+04
<i>R</i>	<i>J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></i>	8,314
<i>ΔH<sub>r</sub></i>	<i>J mol<sup>-1</sup></i>	37700
<i>U</i>	<i>W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup></i>	277 < <i>U</i> < 302
<i>Perímetro de los tubos</i>	<i>m</i>	133
<i>T<sub>mf</sub></i>	<i>K</i>	288

La temperatura aumenta de manera pausada, gracias al efecto de la refrigeración. Como se puede ver en la *Figura 3*, en ambos casos alcanza el máximo a una longitud de 30 metros, pero, como era previsible, en el caso de menor  $U$  (caudal de agua de refrigeración más bajo) esta temperatura es mayor. Con esta comparativa se ve claramente la necesidad de un buen control regulatorio.

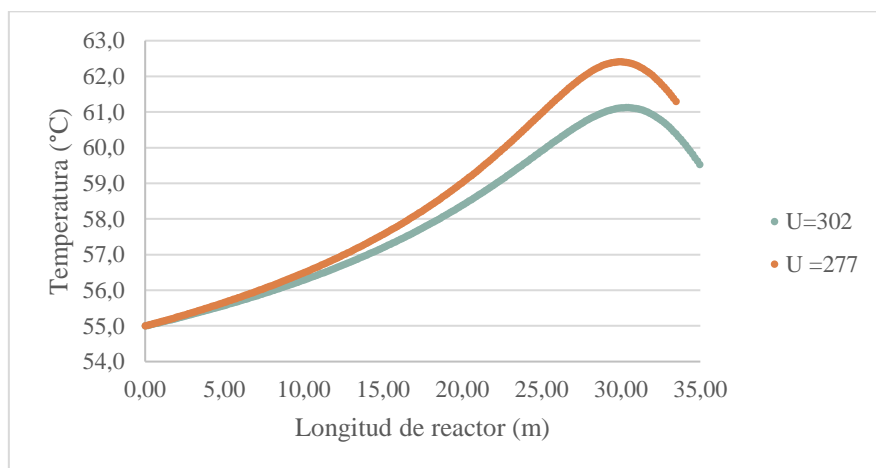


Figura 3. Evolución de la temperatura

La temperatura máxima alcanzada está entre los 61 y 63°C, una temperatura que favorece mucho la reacción química, ya que, alrededor de los 60°C, en una longitud de 25 m, se obtienen lo mayores valores de velocidades de reacción (Figura 4).

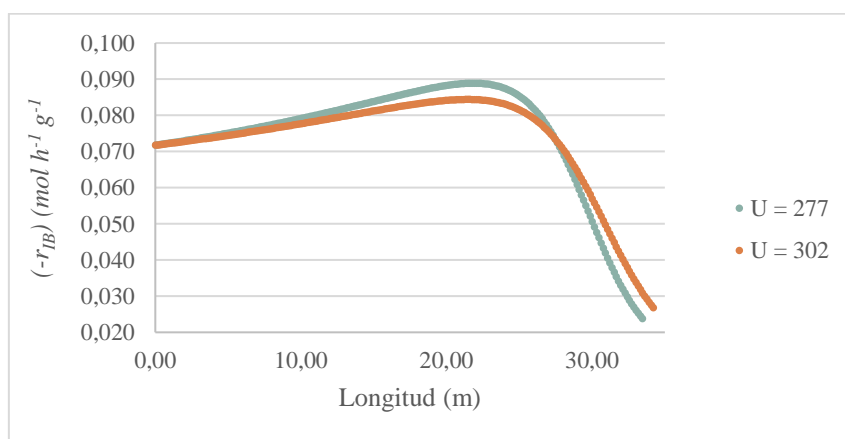


Figura 4. Perfil de velocidad de reacción a lo largo del reactor

Por otra parte, puede verse que la conversión aumenta de manera casi lineal en la primera mitad del reactor. A partir de los 15 metros de longitud, ésta aumenta con una pendiente cada vez menor, correspondiendo con la disminución de la velocidad de reacción (Figura 5). En el último tramo (cerca de los 30 m, casi el final del reactor) la pendiente se suaviza de manera más clara, cuando la conversión ya ha superado el 80% en ambos casos. Esta tendencia coincide con la disminución de la velocidad de reacción hasta valores cercanos a 0.

Se concluye, por tanto, que es imprescindible una refrigeración para poder llegar a las producciones establecidas.

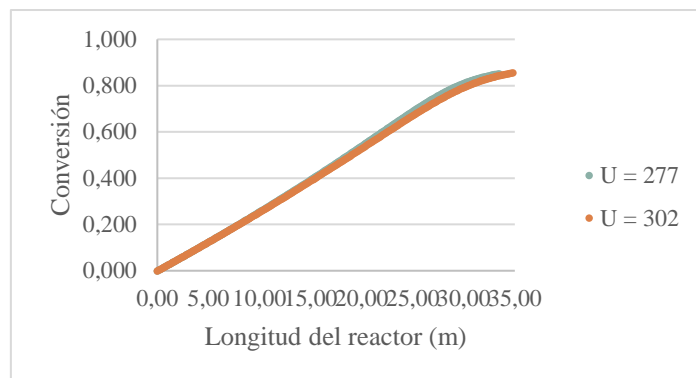


Figura 5. Perfil de conversión de IB a lo largo del reactor

La producción de MTBE resulta ligeramente menor en el caso del valor de  $U$  mayor, de los dos estudiados, lo que equivale a un mayor caudal de agua de refrigeración. Este aumento o disminución de la  $U$  está directamente provocado por una mayor o menor apertura de la válvula de entrada del caudal de refrigeración. A una mayor entrada de caudal, el agua circula más rápidamente y, en consecuencia, se retira calor de manera más rápida, de forma que se alcanzan temperaturas menores.

Finalmente, se concluye que se necesita un reactor de 33,5 m para obtener la conversión objetivo.

Por tanto, se necesita hacer un estudio y un diseño minucioso del sistema de control de la temperatura en el reactor, de manera que se puedan obtener los  $1273 \text{ kmol h}^{-1}$  de MTBE esperados.

### 3.3. SIMULACIÓN CON EL PROGRAMA *ASPEN HYSYS*®

Por último, para comparar los resultados obtenidos con el modelo de reactor considerado, se ha realizado una simulación del proceso en el programa Aspen Hysys®. No solamente se ha incluido el reactor multi-tubular con la cinética de la reacción catalítica heterogénea, sino que también se ha añadido una torre de destilación.

Para ello, se han introducido los valores iniciales, descritos en la *Tabla 6*, en un reactor multi-tubular. La conversión de Isobuteno obtenida mediante la simulación en este programa, para una misma longitud de reactor, es del 88%, en comparación con un 85,4% obtenido siguiendo el método de RK4 en *Microsoft Excel*.

La *Tabla 7* ofrece, a modo de resumen, una comparativa entre los resultados obtenidos por el método iterativo de Runge-Kutta y por la simulación en *Hysys*® en el reactor multi-tubular.



Tabla 7. Comparación de resultados

<i>Variable</i>	<i>RK4</i>	<i>Hysys ®</i>
<i>Tª máxima (°C)</i>	73	70
<i>Longitud del reactor (m)</i>	33,5	30
<i>Conversión de IB alcanzada</i>	85,4	88

La diferencia de resultados se debe a que en el programa *Hysys ®* no es posible simular una refrigeración controlada como la que se dispone en el reactor multi-tubular, sino que se produce una pérdida de calor constante a lo largo de toda la longitud del reactor.

A su vez se ha diseñado una torre de destilación que consiga eliminar de la corriente de producto el reactivo más volátil, isobuteno. Las características de la torre de destilación diseñada vienen reflejadas en la *Tabla 8*.

Tabla 8. Características de la torre de destilación simulada en Hysys ®

<i>Característica</i>	<i>Valor</i>
<i>Nº de platos</i>	42
<i>Plato de alimentación</i>	30
<i>Tª del condensador (°C)</i>	90
<i>Tª del calderín (°C)</i>	166
<i>Relación de reflujo</i>	2
<i>Presión de la torre (MPa)</i>	1,5

En cuanto a la separación y la pureza obtenida en la torre de destilación, se ha obtenido una separación casi total del isobuteno, saliendo su gran mayoría como producto de cabeza, junto con una pequeña cantidad de metanol. La pureza del MTBE que sale por cola, acompañado de algo de metanol, es del 81,5%.

El procedimiento seguido al realizar la simulación, al igual que los resultados obtenidos en el programa, pueden ser consultados en el *Anexo G*.

## 4. DISEÑO DE UN SISTEMA DE CONTROL REGULATORIO

---

A raíz del análisis de la reacción, disponible en el *Anexo B*, queda clara la importancia de mantener los parámetros principales de la reacción, como son: el caudal, la temperatura, la presión y la concentración de producto; en unos valores conocidos, estables y dentro de un rango definido.

En el caso de la temperatura, ésta debe mantenerse entre los 55°C y los 70°C en todo momento, por exigencias del catalizador. No obstante, según la simulación de un caso con refrigeración (*Apartado 3.2.2*), es favorable que la temperatura dentro del reactor se mantenga alrededor de los 60°C. Por su parte, la presión debe mantenerse por encima de 1,5 MPa para que reactivos y productos se encuentren en fase líquida.

Adicionalmente, la concentración de MTBE a la salida del reactor debe ser tal que ésta cumpla el valor de producción objetivo de 1273 kmol h<sup>-1</sup>, para una relación de entrada entre metanol e isobuteno elegida de 1,1.

Estos valores asumidos provienen del estudio realizado sobre las condiciones más favorables de reacción, disponible en el *Anexo B.3*.

Para lograr estas condiciones, se ha diseñado un sistema de medida y control de estas variables, que detecte rápidamente cualquier desviación y tome una acción correctiva para que la diferencia entre los resultados esperados (en situación ideal) y los resultados reales sea reducida a un valor mínimo. De esta manera, se mantiene el reactor en unas condiciones óptimas para conseguir producciones máximas.

Por tanto, el objetivo del diseño de un sistema de control es manipular los valores de algunas variables, para mantener las principales variables del proceso en los valores deseados.

### 4.1. ELECCIÓN DE VARIABLES A CONTROLAR

En principio, en un sistema, se pueden controlar tantas variables como líneas de flujo de materia o energía independientes se tengan. Un buen sistema de control está basado en una buena elección de las variables sobre las que se va a realizar el control regulatorio. Para ello, se deben priorizar unas variables frente a otras, de manera que se cumpla el objetivo final: Mejores rendimientos, incremento de la producción y reducción de costes.

El sistema que se ha definido en apartados anteriores se puede ver en la *Figura 6*:

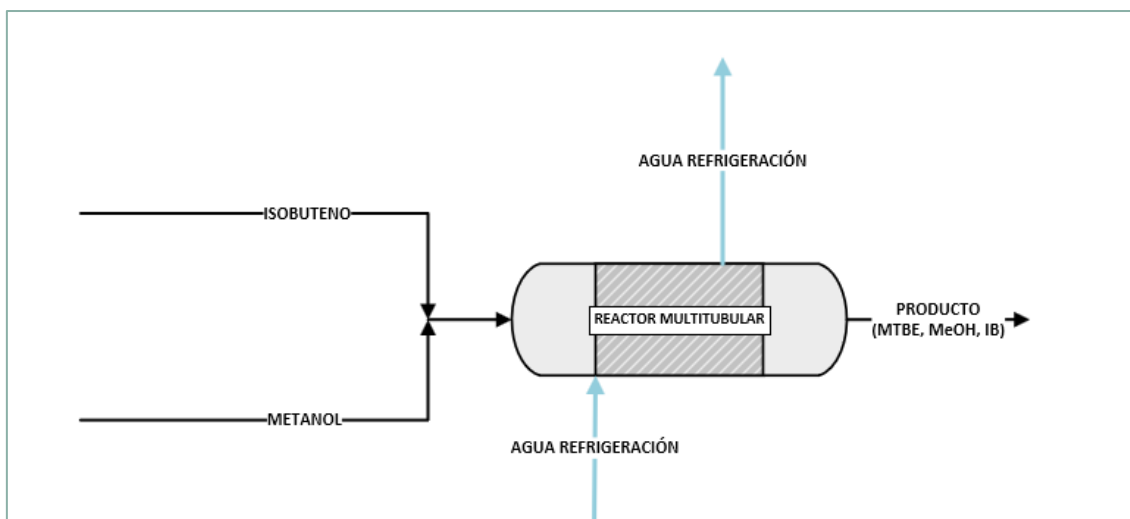


Figura 6. Sistema a controlar: Reactor y refrigeración

En este esquema se pueden contar tres corrientes independientes, o grados de libertad para el control.

En consecuencia, se podrá controlar un máximo de tres variables. Como se trata de un reactor exotérmico, la temperatura en el reactor es una variable muy importante, de la que depende el rendimiento del mismo. La producción del reactor también es una variable indispensable, que es necesario fijar ya que en la torre de destilación situada a continuación de este reactor es importante tener medida y controlada la cantidad de materia que circula por la misma.

Por último, otra variable que se considera esencial para garantizar el buen funcionamiento del equipo es la conversión de IB en el reactor, medida como la concentración de MTBE en la corriente de salida.

Aunque sí se ha realizado un control para la seguridad de la presión, esta variable está dentro de unos límites adecuados mediante la elección de los equipos de impulsión adecuados para los reactivos.

## 4.2. CONTROL DE LA CONCENTRACIÓN

La composición del caudal de salida de un reactor multi-tubular es difícil de medir y controlar en muchos casos con un lazo de control de la concentración. Es habitual que sea una medida que presente mucho ruido de fondo producido por el medidor, además de que frecuentemente presenta importantes tiempos muertos.

Una buena alternativa es un lazo de control ratio, con el que se controla la concentración de salida de un producto manipulando el caudal de entrada de uno de los reactivos para fijar una

determinada proporción entre ellos. Como se puede ver en el *Anexo B.3.*, donde se ha llevado un estudio de las mejores condiciones de reacción; la relación entre los reactivos de entrada influye considerablemente en la conversión y selectividad hacia el producto MTBE.

Al trabajar con caudales de isobuteno y metanol puros, para mantener una relación MeOH/IB cercana a 1,1; se podrán medir caudales volumétricos de estos compuestos, que son proporcionales a los caudales molares. Esto simplifica la toma de medidas.

El control ratio funciona de la siguiente manera: Se colocan transmisores de caudal (FT) en ambas corrientes, considerándose en este caso como corriente fija la corriente de isobuteno, (*wild feed*) mientras que la corriente de metanol se regula en función de la primera (*controlled feed*).

La *wild feed* es medida y multiplicada por el valor R en un elemento multiplicador (RY, *multiplying relay*) para obtener el valor de consigna de la corriente manipulada (corriente de metanol). Este valor llega al controlador (FC) y se compara con la señal proporcionada por el transmisor de caudal de la corriente de metanol, calculando el error (*Ecuación 12*), como se puede ver en la *Figura 7*.

$$error = F_{MeOH\ consigna} - F_{MeOH\ real} \quad \text{Ec. 12}$$

El controlador designará un porcentaje de apertura de la válvula para que la diferencia entre ambos valores sea nula. Este control permite obtener una proporción de caudales entre las dos corrientes de forma que, si la corriente de isobuteno aumenta o disminuye su valor, la corriente de metanol lo hará igualmente para mantener la proporción entre ambas.

El multiplicador no se mantendrá fijo, sino que vendrá definido por la salida de un lazo de control de la concentración, de modo que las variaciones en la concentración de salida se traducirán en variaciones en la relación de caudal de las dos corrientes de reactivos. Esto se debe a que, aunque teóricamente se han logrado buenos resultados con una relación fija de MeOH/IB de 1,1, la relación de caudales puede no garantizar la concentración de salida deseada, por efectos como la variación de temperatura, o de presión. De esta manera, el multiplicador puede modificarse en función de la concentración de salida del reactor.

Así, en la *Figura 7* se puede ver el diseño del esquema de control regulatorio para el lazo ratio de concentración.

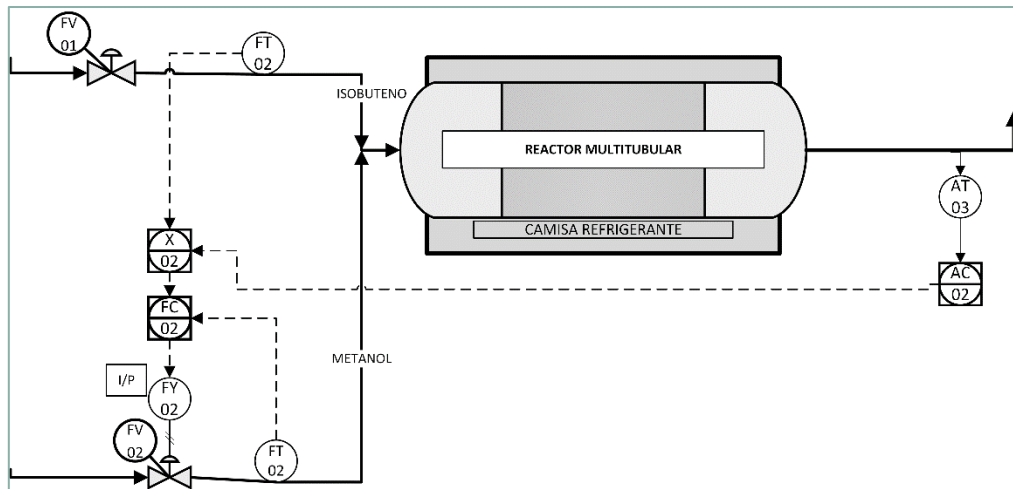


Figura 7. Control ratio de concentración

Este control ratio tiene un comportamiento parecido al de un control tipo *feedforward* (anticipativo a la perturbación o a un cambio en el valor de referencia) pero se efectúa con controladores tipo *feedback* PID.

Según la Figura 7, es necesario implementar los siguientes elementos en el proceso:

1. Dos caudalímetros, uno en cada corriente de entrada
2. Un medidor de concentración a la salida del reactor

Para la medida de los caudales de isobuteno y metanol se utilizarán caudalímetros de presión diferencial. Estos caudalímetros son los más utilizados en la industria química y petroquímica.

Para medir la concentración de salida del reactor, se debe tener en cuenta que esta variable es muy difícil de medir directamente. Normalmente se toman medidas indirectas proporcionales a la concentración, es decir, de otras propiedades del fluido de mezcla que dependan de la composición. Estas medidas pueden ser el pH, la viscosidad, la densidad...

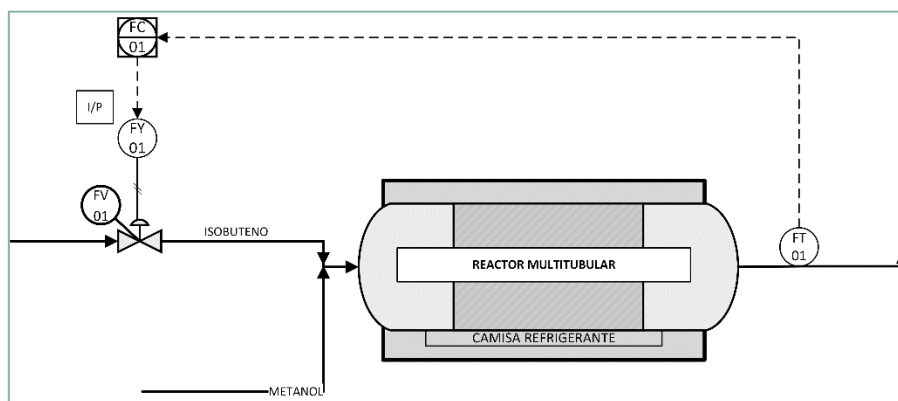
### 4.3. CONTROL DE LA PRODUCCIÓN

Para controlar la cantidad que se obtiene de MTBE, se ha tomado como variable controlada el caudal de salida del reactor, que se medirá con un transmisor de caudal (FT). Se manipulará, dependiendo de estos valores, la corriente de entrada de isobuteno con una válvula, a la que llegará la señal del controlador (FC), mediante un lazo de control tipo *feed-back*.

Este lazo de control está íntimamente relacionado con el anterior lazo de control de concentración. Al variar la apertura de la válvula el caudal de entrada de isobuteno, el lazo de control ratio se activa, variando la apertura de la válvula sobre la corriente de metanol hasta que la relación entre

ambas corrientes sea la deseada. De este modo, los incrementos o disminuciones del caudal de salida se consiguen mediante aumentos o disminuciones simultáneas de los caudales de reactivos que permiten mantener la relación entre los mismos.

Como se aprecia en la *Figura 8*, es necesario implementar un medidor del caudal total de salida del reactor. Igual que en el caso anterior, se ha seleccionado un caudalímetro de presión diferencial, que puede trabajar a presiones altas, y los catálogos disponen de una amplia gama de diámetros nominales para la correcta colocación del sensor en la línea.



*Figura 8. Control regulatorio del caudal*

#### 4.4. CONTROL DE LA TEMPERATURA

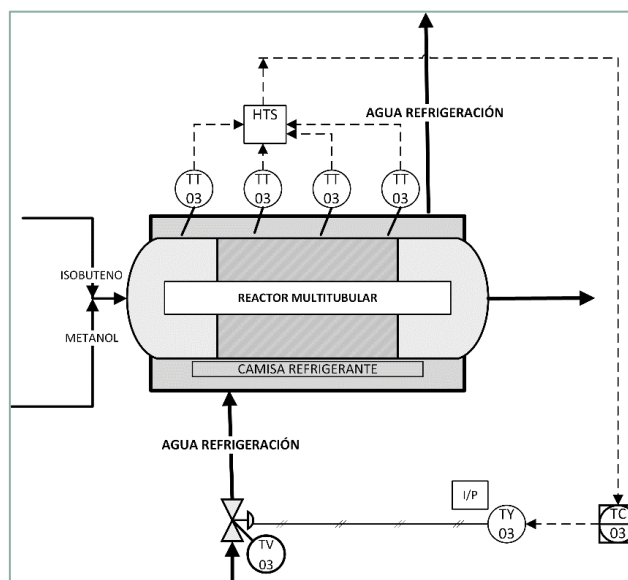
En un reactor tipo Flujo Pistón Tubular aparecen perfiles longitudinales de temperatura a lo largo de reactor, como se ha podido ver en la simulación realizada, aumentando la conversión exponencialmente con ésta. Por tanto, para poder realizar un buen control de la temperatura resulta importante conocer, en primer lugar, cuál es el valor máximo de temperatura que es posible alcanzar dentro del reactor para una temperatura de entrada dada.

Se ha estimado una temperatura máxima de  $73^{\circ}\text{C}$  (tras un estudio disponible en el *Anexo D*), lo que supone un incremento de  $20^{\circ}\text{C}$  respecto de la temperatura de entrada. Por tanto, se ha decidido implementar un control con refrigeración mediante una carcasa de agua fría a  $15^{\circ}\text{C}$ . De esta manera se podrá controlar esta temperatura y mantenerla lo más cercana posible a la temperatura de entrada que, en el caso estudiado en este trabajo, es de  $55^{\circ}\text{C}$ .

En un flujo tubular con refrigeración, sin embargo, puede suceder que estos máximos de temperatura puedan desplazarse a lo largo de la longitud del reactor, ante cambios en las condiciones de entrada. Así, se ha planificado que se recogerán diferentes medidas a lo largo del reactor y, mediante un selector de alta temperatura (indicado como HTS, *High Temperature*

*Selector*, en la *Figura 9*), se seleccionará el valor más alto que será transmitido al controlador (TC).

En función de esta temperatura, se introducirá un caudal de agua a temperatura constante (15°C). Este caudal será regulado por el controlador mediante una válvula de control. El lazo de control se instalará según la *Figura 9*:



*Figura 9. Control regulatorio de la temperatura*

Los elementos de medida suelen ser las termorresistencias, o RTD (*Resistance Temperature Detector*), termistores y termopares. Las resistencias Pt100 (fabricadas en platino), son las más utilizadas en la industria, ya que son mucho más precisas que las resistencias de cobre o níquel y su rango de temperatura es mayor.

Por tanto, para medir la temperatura a lo largo del reactor flujo pistón se colocarán RTD del tipo Pt100. La respuesta de este sensor es en unidades de resistencia (ohmios, generalmente), por lo que es necesario añadir un transmisor para transformar la señal de resistencia en una señal eléctrica que pueda leer el controlador.

#### 4.5. CONTROL REGULATORIO DE LA TORRE DE DESTILACIÓN

Pese a haber realizado únicamente el diseño del reactor multi-tubular donde se dará la reacción de síntesis de MTBE, diseñándose la torre únicamente en el programa *Aspen Hysys*®, resulta interesante incluir la torre de destilación en el diseño del control y en el análisis de seguridad.

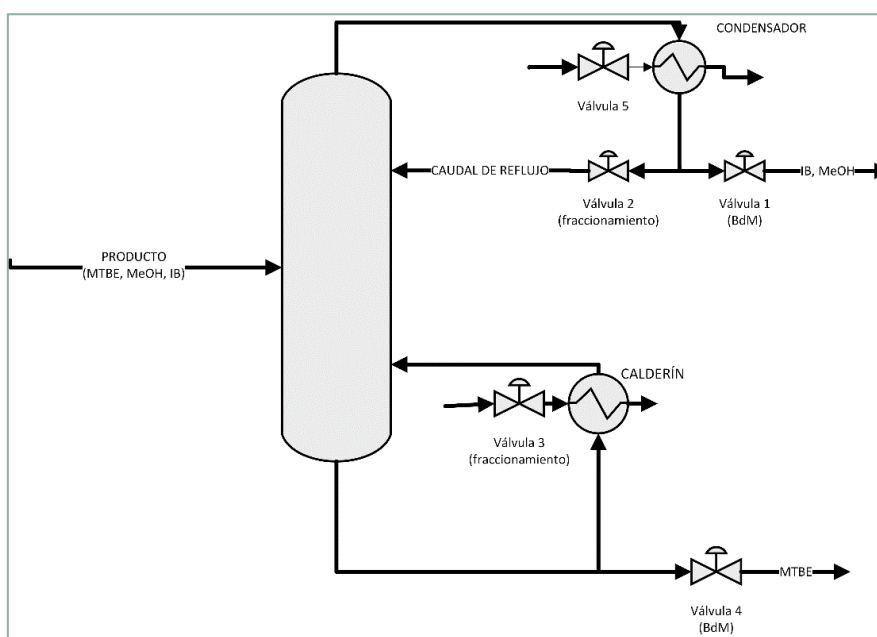
En este apartado se ha definido el sistema de lazos de control de la torre de destilación adyacente al reactor multi-tubular. Por la cabeza de la torre saldrá uno de los reactivos, isobuteno, mientras



que por la cola de la torre saldrá una mezcla del producto deseado, MTBE, y el otro reactivo, metanol. La pureza de MTBE de la corriente obtenida por cola es de un 85% en fracción molar. La torre de destilación contará con un condensador total y un calderín.

Como se muestra en la *Figura 10*, hay cinco elementos finales de control (5 válvulas) en la torre, que servirán para controlar las distintas variables. Una torre de destilación generalmente tiene seis grados de libertad del control, correspondientes a:

1. 2 grados de libertad por la corriente de alimentación y las dos corrientes de producto que salen, relacionadas entre sí.
2. 2 grados de libertad por los niveles que existen en el calderín y en el condensador.
3. 2 grados de libertad por las corrientes externas, es decir, la corriente que enfría en el condensador y la que calienta el producto en el calderín.



*Figura 10. Esquema de la torre de destilación*

Por tanto, en la torre de destilación es posible regular un máximo de seis variables. Sin embargo, se controlarán únicamente las siguientes 5 variables, ya que al conectar la torre con el reactor comparten un grado de libertad, correspondiente a la salida del reactor y alimentación de la torre. Este caudal ya está fijado por un lazo de caudal en el reactor.

En la *Tabla 9* pueden verse los lazos propuestos para el control regulatorio de la torre:

Tabla 9. Esquema de los lazos de control regulatorio de la torre

<b>Lazo</b>	<b>Variable a controlar</b>	<b>Medida</b>	<b>Elemento final de control</b>
<b>4</b>	<i>Presión en la torre</i>	<i>En la salida por cabeza de la torre</i>	<i>Válvula 5, que regula la corriente fría que entra al condensador</i>
<b>5</b>	<i>Nivel del condensador</i>	<i>En el condensador</i>	<i>Válvula 1 del Balance de materia que regula la cantidad de destilado (IB) que sale por cabeza</i>
<b>6</b>	<i>Relación de reflujo</i>	<i>En la corriente de reflujo</i>	<i>Válvula 2 de fraccionamiento que regula el caudal que entra a la torre desde el condensador, mediante un lazo de control ratio</i>
<b>7</b>	<i>Temperatura en la torre</i>	<i>En el plato donde haya mayor cambio de temperatura</i>	<i>Válvula 3 de fraccionamiento que regula el vapor aportado al calderín</i>
<b>8</b>	<i>Nivel de la torre</i>	<i>En el fondo de la columna</i>	<i>Válvula 4, del Balance de Materia que regula la cantidad de producto MTBE+ MeOH que sale por la cola de la torre</i>

Por tanto, el esquema de control de la torre de destilación quedará según la *Figura 11*.

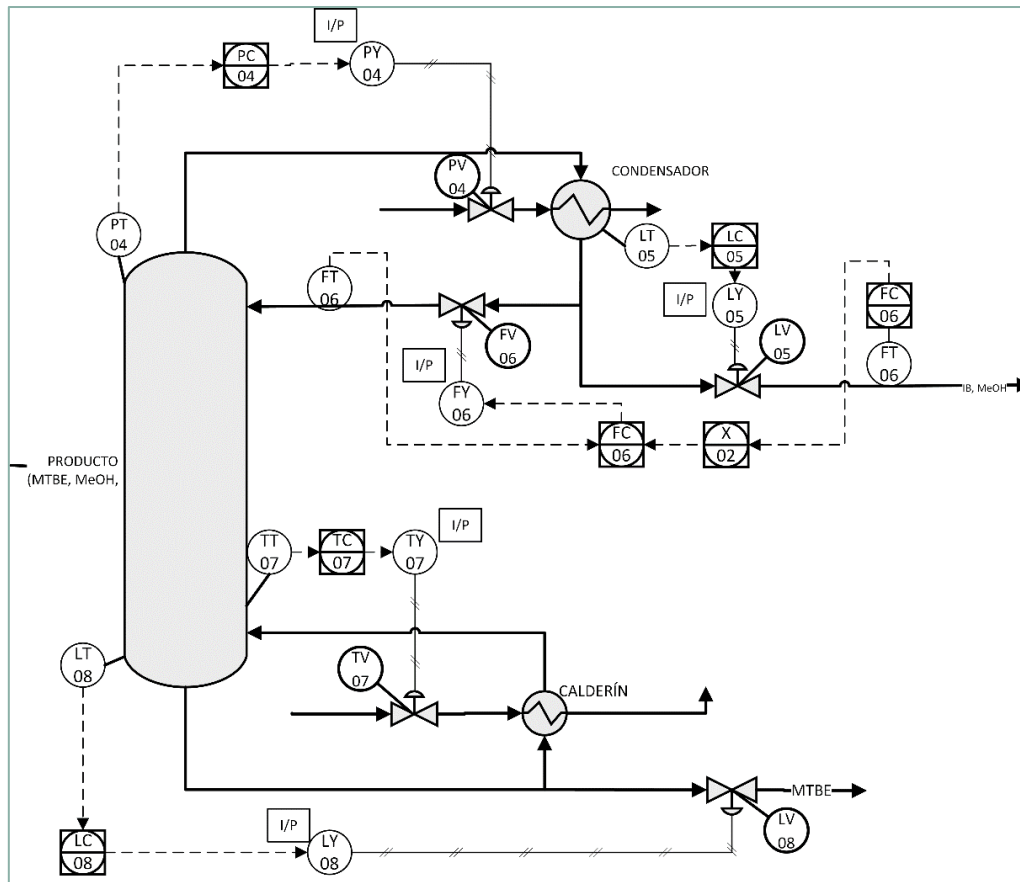


Figura 11. Sistema de control regulatorio de la torre de destilación

En la Figura 12 puede verse el diseño completo de la estructura de control regulatorio para el conjunto del reactor y la torre de destilación.

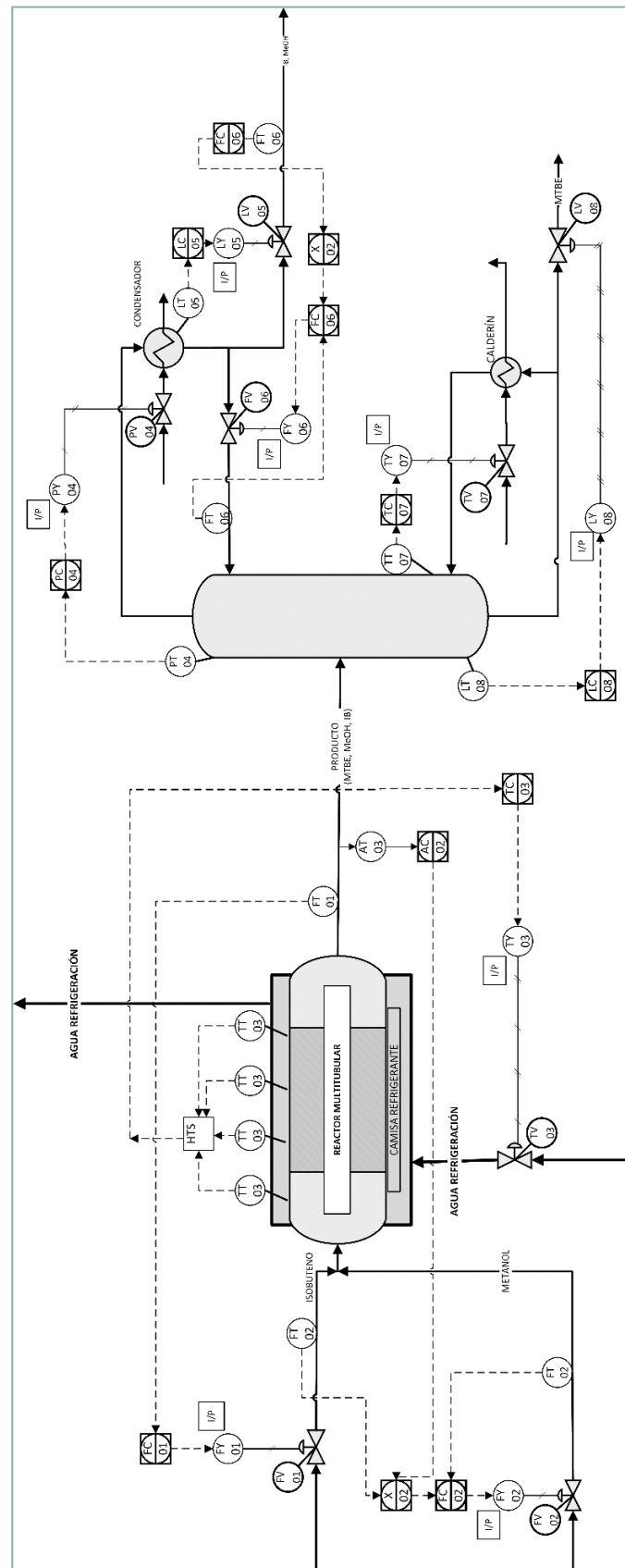


Figura 12. Control regulatorio de la planta

## 5. ESTUDIO DE SEGURIDAD

En este apartado se ha llevado a cabo un estudio de seguridad del conjunto reactor-torre. Para ello, se ha hecho un análisis de riesgos por zonas, clasificando y determinando los puntos de mayor riesgo del conjunto, además de las posibles causas y consecuencias de cada situación de riesgo. Posteriormente, basándose en sus resultados, se ha diseñado un sistema de control para la seguridad adicional al control regulatorio.

### 5.1. ANÁLISIS DE SEGURIDAD. *HAZARD STUDIES*.

Los estudios de peligrosidad de un proceso, habitualmente llamados por su nombre en inglés *Hazard Studies*, *HS*, se desarrollan en 6 (a veces 7) pasos o niveles, dependiendo del nivel de desarrollo del proyecto en el que se aplican, y están enfocados a garantizar la seguridad de dicho proceso. Los 6 niveles de un Estudio de Peligrosidad se detallan la *Tabla 10* (42).

*Tabla 10. Niveles de un HS*

NIVEL	TIPO	OBJETIVO	APLICACIÓN
HS1	Sobre proyecto	Detallar los peligros básicos de las materias y operaciones del proceso, además de obtener información de anteriores experiencias peligrosas en el mismo proceso	Cuanto antes, a comienzos del proyecto
HS2		Identificación y tratamiento de riesgos potencialmente severos.	Sobre el Diagrama de Flujos (Flowsheet)
HS3		HAZOP: Identifica si debe o no debe haber cambios sobre el proceso ya diseñado para asegurar que dicho planteamiento corresponde con los objetivos de Seguridad, Salud y Protección de Medio Ambiente de la planta	Sobre el P&ID
HS4	Comprobación en campo	Tras la construcción del proyecto, sirve para comprobar que el equipo y su funcionamiento se han implantado de acuerdo a lo requerido	Tan pronto como finalice la construcción del proyecto
HS5		Parecido al HS4, revisa la construcción de los equipos y, además, estudia la actividad de los operarios	Tras el <i>commissioning</i> (Etapa final de la ejecución del proyecto y etapa primera etapa de la puesta en marcha)
HS6		Se procede a una última revisión de los equipos y analiza cualquier nuevo problema	6-12 meses después de iniciar el proceso, normalmente como una auditoría

Los niveles HS2 y HS3 son complementarios, y habitualmente ocupan el mayor tiempo de trabajo, estudiándose con detalle en un Análisis de Seguridad. El nivel HS2 engloba el estudio de todos los peligros potenciales en el proceso, analizando posteriormente sus posibles causas, mientras que en el nivel HS3 se analiza en profundidad el proceso y las posibles desviaciones del mismo, además de las consecuencias que dichas desviaciones podrían tener sobre la seguridad del proyecto respecto de las condiciones de operación deseadas. Este nivel se aplica generalmente sobre el P&ID (*Piping & instrumentation Diagram*), aunque en este proyecto se aplicará sobre un PFD (*Process Flow Diagram*) ampliado, que incluye un control regulatorio, ya que el diseño de un P&ID de la planta no es el objeto de este proyecto.

En este trabajo se han analizado los niveles HS1, HS2 y HS3, ya que estos análisis se aplican en la etapa del diseño del proyecto.

### ***5.1.1. Hazard Study 1***

Este nivel está enfocado a realizar un estudio conceptual de los peligros básicos de las materias primas, las reacciones y los productos del proceso. El objetivo de este estudio es decidir qué tipo de análisis de seguridad es necesario, además de tener una primera idea de los riesgos básicos y principales.

En este análisis inicial de los riesgos, no solamente se deben tener en cuenta los peligros de los productos manipulados con respecto al medio ambiente, sino que hay que analizar a su vez los peligros que supone para las personas, ya que los trabajadores de la planta van a estar en continuo contacto con estos materiales.

Por tanto, dependiendo de las exigencias de seguridad de cada producto, deberán tomarse unas medidas u otras con respecto a la seguridad de los operarios.

Pese a que para el diseño del reactor no se ha tenido en cuenta ningún compuesto resultante de una reacción secundaria, como el dimetil éter (DME) y el tert-butanol (TBA), para hacer un análisis de riesgos completo sí es importante considerar la presencia de estos compuestos (*Anexo H.1*).

A partir de la información disponible acerca de todos los materiales implicados en el proceso, es posible ver que todos los compuestos orgánicos manipulados tienen riesgo de explosión, y son altamente inflamables. Por tanto, es importante que el entorno en el que se encuentre el reactor multi-tubular esté libre de puntos donde pueda producirse una ignición. Además, algunos de estos compuestos son nocivos para organismos acuáticos, por lo que una fuga a un río o lago, o incluso

una filtración de la mezcla a través del suelo hasta alcanzar aguas subterráneas puede originar un grave problema medioambiental.

En cuanto al estudio de las reacciones que pueden tener lugar, se han tenido en cuenta también las reacciones secundarias. Cabe destacar como reacción peligrosa la descomposición de MTBE cuando la temperatura supera los 90°C, por lo que será muy importante controlar la temperatura en el reactor y en la torre de destilación.

Se debe incluir en este estudio una matriz de peligros de interacción de especies químicas, un estudio de seguridad inherente y un estudio de incidentes anteriores que hayan ocurrido relacionados con el proceso. Todos esos análisis se encuentran explicados y detallados en el *Anexo H.1*.

En relación al estudio de seguridad inherente, como el sistema que se ha diseñado es sencillo y consta únicamente de dos etapas en las que solamente se incluyen reactivos y productos, resulta imposible realizar ninguna acción para mejorar la seguridad, mediante la sustitución de ninguno de estos compuestos.

### 5.1.2. Hazard Study 2

El proceso HS2 tiene como objetivo identificar los peligros significativos para asegurar que los riesgos de la instalación (en este caso, el conjunto reactor-torre de destilación), se reduzcan hasta niveles tolerables en el estado de diseño del proceso. Debe llevarse a cabo sobre el diagrama de flujo (*flowsheet*), en el que se muestran los equipos, los flujos de corriente, y los lazos principales del sistema de control regulatorio que se han analizado en el apartado anterior. Se ha dividido el diagrama (*Figura 13*) en 3 tramos:

1. Reactor multi-tubular.
2. Torre de destilación, zona de cabeza (incluyendo entrada al plato de alimentación y calderín)
3. Torre de destilación, zona de cola (incluyendo salida de producto y calderín)

Este estudio (comúnmente denominado *HAZID*, *Hazard Identification Study*), consiste en un PHA (*Process Hazard Analysis*) preliminar, identificando en cada etapa del proceso posibles mayores riesgos de accidente. Este estudio puede verse en el *Anexo H.2*.

En este estudio se han definido una serie de posibles eventos peligrosos que pueden darse lugar en cada etapa del proceso. Estos eventos de riesgo son generales a cualquier planta química. Cada situación de peligro tendrá una causa y unas consecuencias, pudiendo ser estas últimas referidas

tanto a la planta en sí (equipos, interrupción de la producción) como a sus alrededores (medioambientales, empleados heridos). Entre estos eventos están la posibilidad de explosiones confinadas, fuegos, fugas...

A partir de estos eventos se han propuesto una serie medidas en cada etapa para prevenir o paliar los riesgos. Estas medidas pueden ser de dos tipos:

Por un lado, se han propuesto medidas de prevención, que son usadas para reducir causas de peligro. Éstas son las más útiles, ya que, al implementarlas, se pretende evitar la situación de peligro, en vez de reducir las consecuencias una vez haya ocurrido. Por otro lado, en cada etapa se han propuesto a su vez medidas para reducir consecuencias, una vez se haya dado el peligro. Estas medidas se usan cuando las causas de un peligro no pueden ser reducidas, y se implantan para poder mitigar las consecuencias o reducir los daños.

A partir de este estudio se ha estimado que los riesgos más notables son de fuego externo o de emisión tóxica, causadas por una fuga en una tubería de alguno de los compuestos altamente inflamables.

Igualmente, basándose en el Estudio de Posibles Riesgos, se llega a la conclusión de que, como ya se había previsto, es necesario contar en la instalación con un control riguroso de la temperatura y la presión en cada etapa del proceso, además de la implantación de sistemas de alarma y enclavamientos de seguridad, junto con sistemas de alivio de presión. También se debe realizar una selección de la modalidad de las válvulas del control. Éstas pueden ser ATO (*Air to Open*) o ATC (*Air to Close*).

En un estudio mayor de la planta se debería realizar la clasificación ATEX de la zona, así como asegurar que la instalación eléctrica de todos los equipos sea suficientemente segura, según la zona ATEX. La planta sería definida como una Zona 2, ya que la probabilidad de aparición de una zona explosiva está limitada a periodos cortos, fuera del funcionamiento normal.

### **5.1.3. Hazard Study 3**

Este análisis ha consistido en un estudio detallado y sistemático de la planta, sus operaciones y su mantenimiento. Generalmente, suele ser denominado como estudio *HAZOP*, aunque no se deben olvidar los estudios previos a su realización (*Hazard Study 1* y *Hazard Study 2*), ya que son de gran ayuda para una primera identificación de peligros.



El objetivo del *Hazard Study 3* es identificar peligros mediante la división del proceso en operaciones unitarias, llamadas nodos (54). En el *Anexo H.3* se explica el procedimiento de realización de un estudio de seguridad del nivel 3 (HS3).

Para comenzar el estudio, se ha dividido el proceso en los siguientes nodos, basándose en las cuatro entradas externas de fluidos al sistema:

1. Reactor multi-tubular, con el caudal de reactivos y el caudal de agua de refrigeración a 15°C como entradas.
2. Torre de destilación, con el caudal de entrada a la torre, el caudal de agua en el condensador y el caudal de vapor del calderín como entradas.

En cada uno de los nodos se analizó el efecto que tendría sobre la seguridad del proceso el suceso de eventos no deseados, como el aumento o disminución de variables como caudales o temperaturas. De este análisis HAZOP se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Los caudales de reactivos deben mantenerse medidos y controlados en todo momento, al igual que el caudal de agua de refrigeración, ya que cualquier variación del caudal de consigna produce cambios en el comportamiento del reactor que pueden desembocar en situaciones de riesgo como un aumento de temperatura o de presión. Estas situaciones pueden desencadenar un mal funcionamiento del reactor o de la torre adyacente, roturas del equipo o fuegos externos.

## 5.2. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE RIESGOS

El objetivo de este método de análisis era determinar la serie de puntos críticos donde pueden ocurrir situaciones de riesgo. Según el método utilizado (*HAZID-HAZOP*), el paso posterior a la identificación y análisis de las causas y consecuencias de estos riesgos, es catalogar las acciones necesarias para su eliminación.

Los riesgos más repetitivos que aparecen en el análisis llevado a cabo se deben a fugas de tuberías, por lo que se deberá aplicar un buen mantenimiento preventivo. El mantenimiento preventivo consiste en revisar los equipos y accesorios de forma periódica para poder identificar rápidamente los fallos que puedan generarse por desgaste, uso o paso del tiempo; es decir, realizar una revisión periódica de soldaduras y otros elementos de unión de tuberías, engranajes de bombas, etc.

Una vez establecido el mantenimiento preventivo, se debe prestar atención a los demás factores que pueden provocar riesgos. La mayor parte ellos están relacionados con una variación repentina de presión y temperatura.

Por tanto, se puede tomar como conclusión que resulta imprescindible diseñar un sistema de control de estas dos variables en todo el proceso, para que se mantengan constantes en los valores decididos en apartados anteriores, que garantizan un funcionamiento óptimo de la planta.

Por último, resulta también imprescindible una implantación de un sistema de enclavamientos y alarmas para poder avisar en cualquier momento de un fallo del sistema de control, además de establecer sistemas de alivio para situaciones de emergencia. Se colocarán válvulas de alivio, discos de ruptura y otros sistemas de alivio en los lugares que correspondan. Adicionalmente, también se debe elegir el modo de funcionamiento de las válvulas de control. Este control para la seguridad se ha modelado en el *Apartado 6*.

## 6. CONTROL PARA LA SEGURIDAD.

---

Basándose en los resultados del Análisis de Riesgos (*Apartado 5*), resulta obligatorio diseñar un control para la seguridad de la planta, el cual debe ser planteado de forma independiente al control regulatorio. Para un buen control para la seguridad, se ha decidido, en primer lugar, el tipo de válvulas de control que se usarán, entre *Air to Open* (ATO) o *Air to Close* (ATC). Después se ha diseñado un sistema de alarmas para indicar las medidas fuera de los límites especificados y de la necesidad de la acción por parte del controlador o del operario.

También se ha diseñado un sistema de paradas de emergencia, o enclavamientos (*SIS, Safety Interlock System*), que funcionen de manera independiente al sistema de control regulatorio y a la acción de los operadores de la planta, en casos en los que la variable crítica ha superado los valores definidos por las alarmas.

Finalmente, se añadirán sistemas de alivios independientes de la corriente eléctrica para garantizar la seguridad de la planta en casos extremos de fallo en la alimentación eléctrica de la planta.

### 6.1. ELECCIÓN DE VÁLVULAS DE CONTROL

El sistema de control regulatorio definido en el apartado anterior incluye 8 válvulas neumáticas de control (*Figura 13*).

La *Tabla 11* detalla el tipo de válvula seleccionada que se implantará, ATC o ATO, dependiendo de la posición en la que resulta más favorable que se encuentren en una posible situación de fallo energético de la planta. Una válvula ATO quedaría cerrada en caso de fallo, mientras que una válvula ATC quedaría abierta. De esta manera, un fallo de corriente o en el control regulatorio, habiendo decidido correctamente la posición más segura, no resultará un riesgo en la planta.

Tabla 11. Elección del tipo de válvulas de control

VÁLVULA	Tipo	Razonamiento
FV 01	ATO	En caso de fallo de funcionamiento del reactor, resulta preferible que no entre más reactivo para frenar la reacción
FV 02	ATO	
TV 03	ATC	Si el fallo se debe a una temperatura muy elevada, una apertura total de la válvula de control de la refrigeración supondrá un enfriamiento rápido del catalizador
PV 04	ATC	En caso de sobrepresión, una entrada de mayor caudal de agua en el condensador producirá un descenso rápido de la presión
LV 05	ATC	En caso de inundación del condensador, una apertura completa de la válvula de salida de butenos permitirá bajar el nivel
FV 06	ATO	Preferible que no entre caudal de recirculación por la cabeza o por la cola de la torre en caso de que haya un fallo, para vaciar el equipo
TV 07	ATO	
LV 08	ATC	En caso de inundación del último plato de la torre, es deseable que quede abierta la válvula de salida de MTBE para que baje el nivel

## 6.2. ALARMAS

Una alarma alertará automáticamente cuando la variable medida está por encima o por debajo de un límite establecido.

Observando el *flowsheet* del reactor, resulta necesario instalar alarmas de alta y baja temperatura, ya que se ha comprobado en apartados anteriores (*Anexo B.2*) que la temperatura debe estar en todo el reactor mantenida entre 55 y 70°C.

Se colocará una alarma de baja temperatura en la entrada del reactor, ya que se ha comprobado en la simulación de los distintos comportamientos del reactor que éste es el punto de menor temperatura de todo el reactor. Una temperatura de entrada menor hará que la conversión disminuya rápidamente.

Esta medida puede resultar redundante, pero, en caso de un fallo o rotura de las termorresistencias, el sistema podrá seguir funcionando y la alarma puede alertar de un fallo en el control regulatorio.

Adicionalmente, pese a que la presión no es una variable medida en el control regulatorio del reactor, es importante instalar alarmas de alta presión a lo largo de todo el reactor, para alertar de una sobrepresión y poder actuar en consecuencia antes de que se dé una rotura de un equipo o de

una tubería, además de para asegurar que esta presión no baja de un determinado valor, pudiéndose producir el cambio de fase de alguno de los materiales con los que se trabaja.

A diferencia de lo que pasa con la temperatura, la presión baja a lo largo del reactor por la pérdida de carga, por lo que resulta suficiente medir la presión en la entrada del mismo.

También debe tenerse en cuenta que una presión menor de 1,5 MPa en todo el reactor puede resultar en un cambio de fase de IB. Esta baja presión puede ser resultante de una fuga, por lo que resulta interesante colocar una alarma de baja presión para indicar cualquier anomalía o identificar posibles fugas tanto dentro del reactor como en las tuberías de reactivos. Por tanto, se instalará una alarma de alta y baja presión al principio del reactor con su propio sensor, ya que no se habían colocado anteriormente transmisores de presión.

Por último, resulta necesario instalar una alarma de bajo caudal en la línea de agua de refrigeración. Un caudal inferior esperado por el lazo de control de temperatura puede provocar un aumento indeseado de la temperatura dentro del reactor. Por tanto, una alarma de bajo caudal con un sensor independiente puede avisar al operador no sólo de un posible fallo en la tubería de agua de refrigeración, sino también de un fallo en el lazo de control regulatorio de la temperatura del reactor.

Las alarmas se dispondrán según el esquema seguido en la *Figura 13*. Además, se colocarán alarmas de alta y baja para todas las variables en los controladores de las mismas. Estas alarmas son gratis, por lo que no suponen un sobrecoste de la instalación.

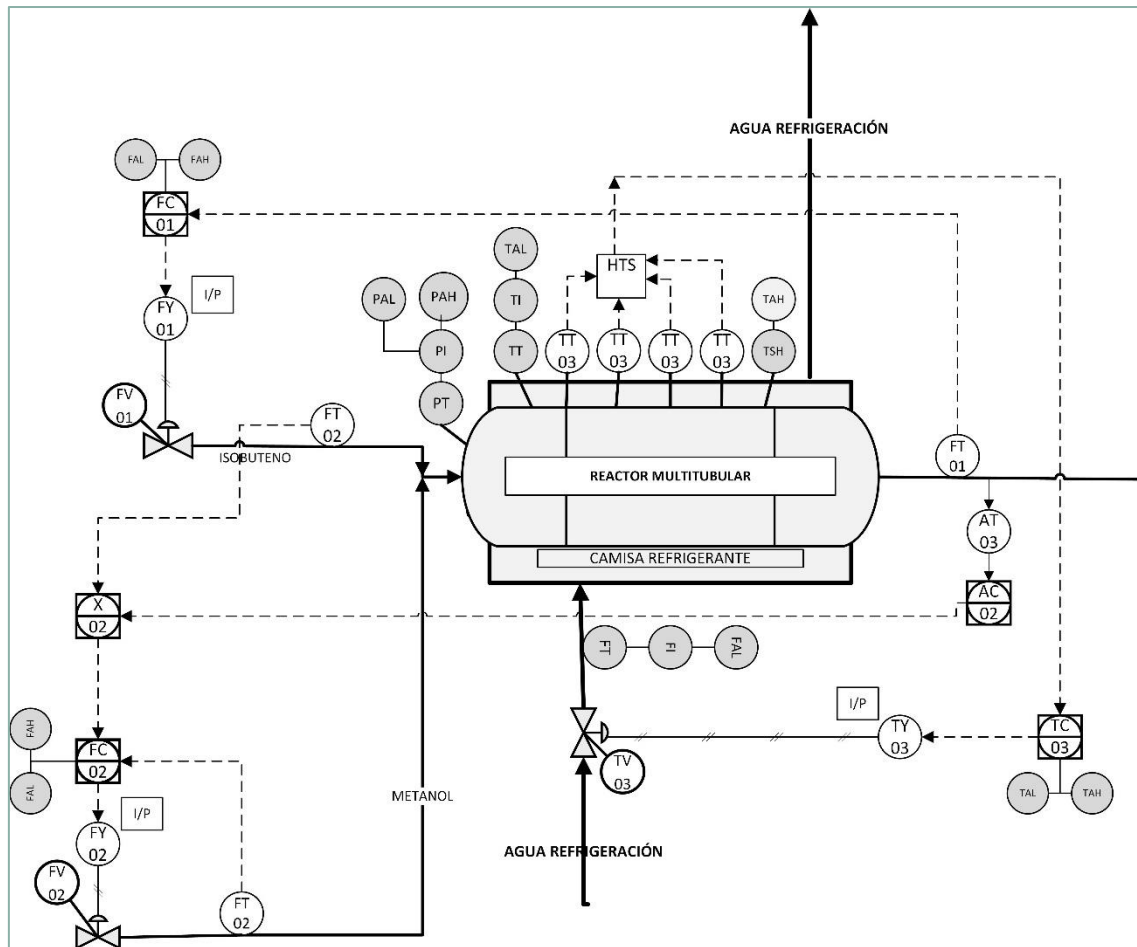


Figura 13. Alarmas en el reactor

En cuanto a la torre de destilación, se colocarán alarmas de alta y baja para todas las variables en los controladores de las mismas (nivel en el plato más bajo de la torre, presión, temperatura y nivel en el condensador).

Para la temperatura se pondrá también una alarma de sensor independiente. Esto se hace porque los sensores de temperatura son muy delicados y sensibles, así que poner un termopar independiente no resulta muy caro, y, en caso de que el sensor se rompa, la alarma sigue dando información al operario de la temperatura e informa si esta temperatura está por encima o por debajo de los valores definidos.

Adicionalmente, se instalará un interruptor conectado a una alarma de alta presión en la cabeza de la torre, redundante con el controlador. De esta forma, si varía la presión, el sistema conmutará y saltará la alarma. De manera semejante, se instalará un sensor conectado a un display indicador y a unas alarmas de alto y bajo nivel en el último plato de la torre, redundante con el controlador de nivel. El esquema diseñado de las alarmas en la torre se puede ver en la Figura 14.

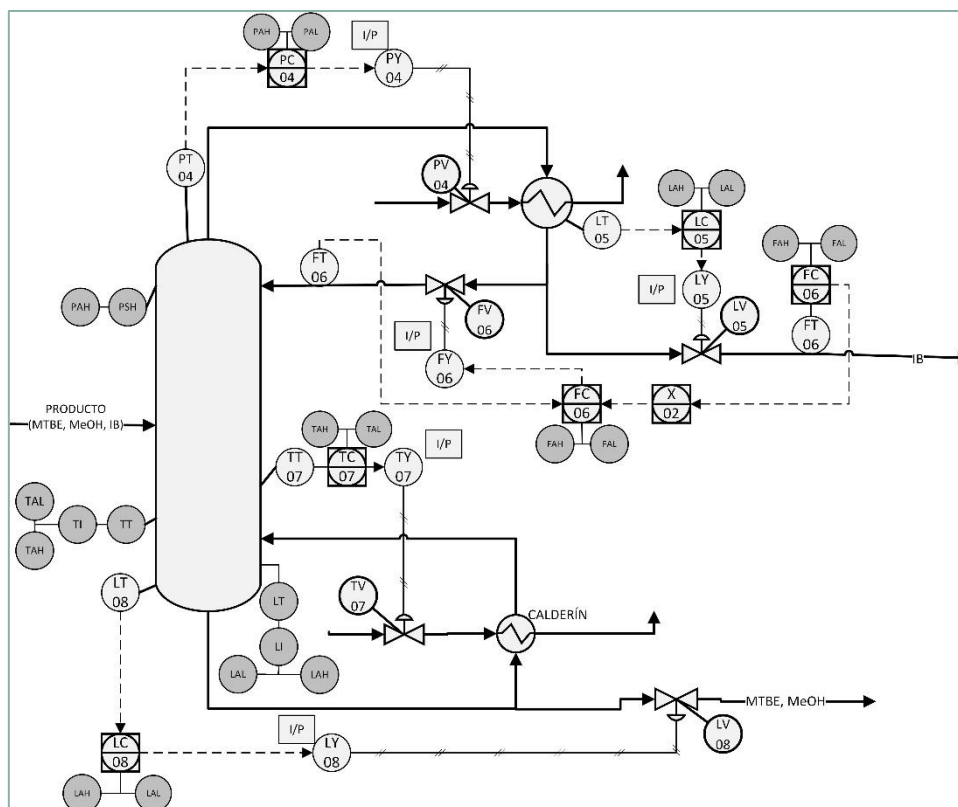


Figura 14. Alarmas en la torre de destilación

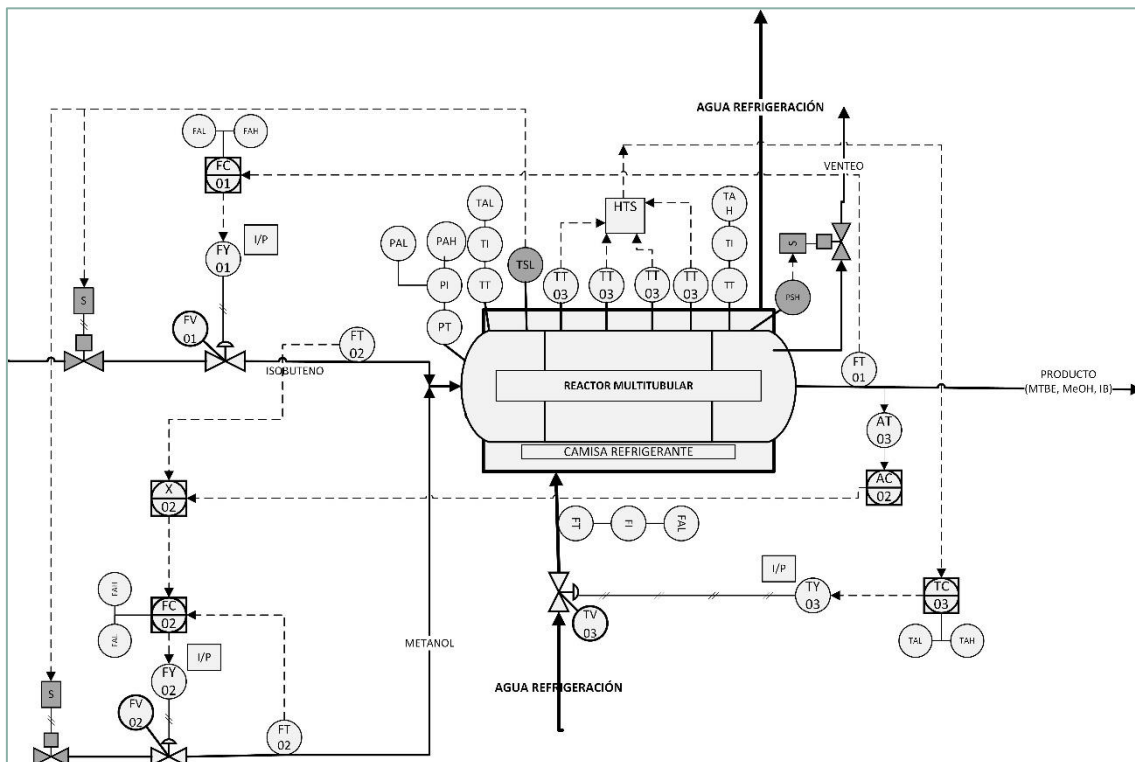
### 6.3. ENCLAVAMIENTOS

Un SIS (Safety Interlock System) actúa automáticamente como un sistema de emergencia cuando una variable del proceso supera un valor específico determinado en las alarmas y no hay una respuesta adecuada por parte de los operadores de la planta. Estos enclavamientos provocan una acción drástica, como cerrar una válvula o apagar una bomba. Como se ha comentado con anterioridad, debe actuar independientemente de los lazos de control, por lo que resulta imprescindible utilizar sensores independientes. Se colocarán los siguientes enclavamientos en el reactor:

En primer lugar, en el caso en que la temperatura aumente por encima de los límites establecidos por las alarmas, podría producirse daños en el reactor (degradación de los productos o del catalizador). Resulta importante considerar instalar un enclavamiento de alta temperatura. La acción requerida es el cierre de las líneas de corriente que llevan los reactivos, para frenar la reacción.

Por otro lado, se colocará también un enclavamiento de alta presión. Si el interruptor de alta presión se enciende, se activará un sistema de venteo. Ya que la sobrepresión vendrá producida por un aumento de temperatura, resultante en un cambio de fase de IB, con este sistema de venteo

la presión bajará hasta unos límites aceptables. Los enclavamientos explicados están indicados en la *Figura 15*.

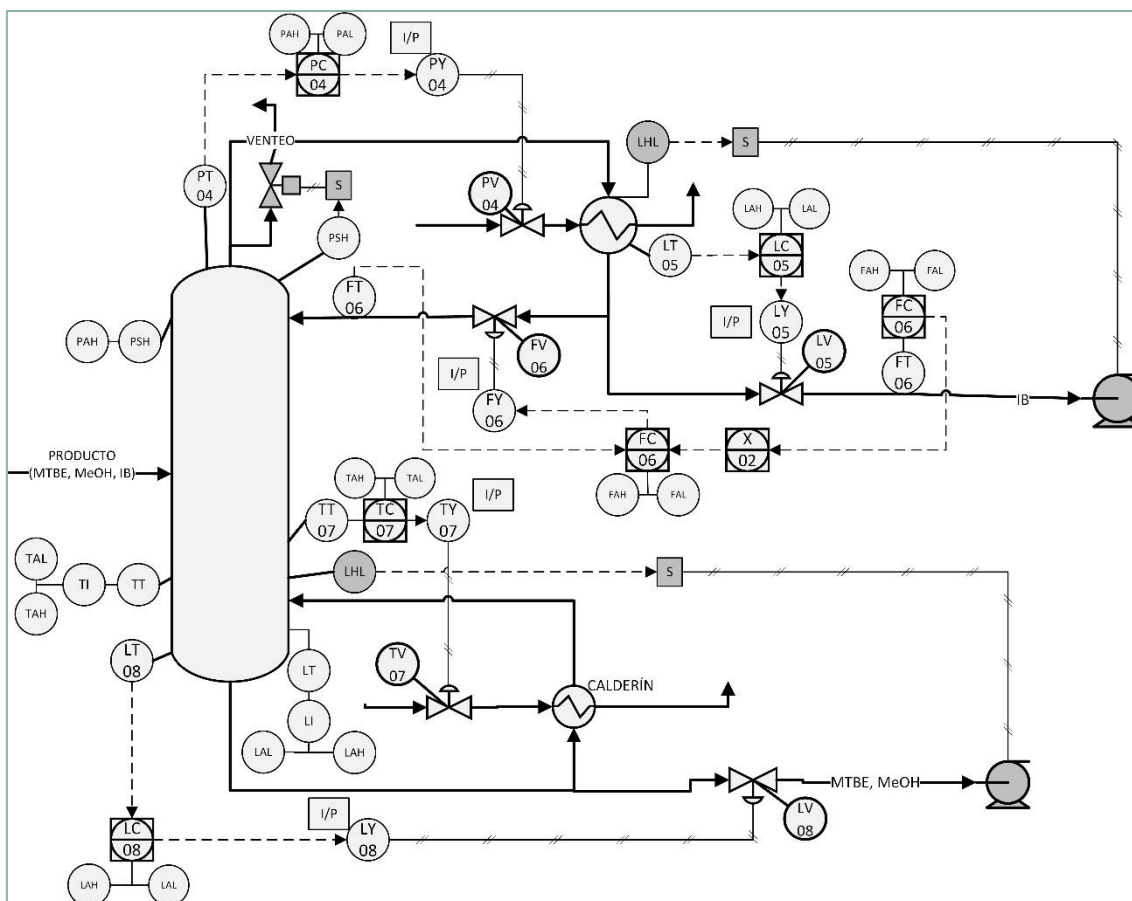


*Figura 15. SIS en el reactor*

En cuanto a la torre de destilación, tras el Análisis de Seguridad se llega a la conclusión de que la variable que ocasiona más riesgo es la presión en la cabeza de la torre o en el condensador. Se colocará, por tanto, un enclavamiento de alta presión, que activará un sistema de venteo por la cabeza de la torre.

También habría que poner enclavamientos de bajo nivel en los dos niveles de la torre (nivel del último plato de la torre y nivel del condensador), ambos conectados a las bombas de salida de las dos corrientes (por cabeza y por cola), para proteger dichas bombas de un posible vaciamiento. En caso de que el nivel bajara por debajo de la consigna del interruptor, la bomba pararía y dejaría de mover líquido fuera de la torre. Todos estos enclavamientos están indicados en la *Figura 16*.



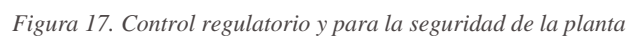


*Figura 16. SIS en la torre de destilación*

## 6.4. SISTEMAS DE ALIVIO

En un caso extremo, en el que ni las alarmas ni los enclavamientos hayan funcionado, se deben colocar aparatos puramente mecánicos para que produzcan una protección física. Para el alivio de presión, variable que más problemas puede dar en el caso estudiado, se suelen usar válvulas de alivio y discos de ruptura. Estos aparatos son mecánicos y no dependen de la electricidad. Se colocará un disco de ruptura en la torre junto con una válvula de alivio de presión y un indicador de presión.

El diagrama completo del proceso, con los elementos de control regulatorio y de control para la seguridad quedaría indicado en la *Figura 17*.



## 7. MODELO DINÁMICO DEL PROCESO

Una vez hecha la simulación del comportamiento del reactor multi-tubular en estado estacionario (*Apartado 4.2.2*), resulta interesante conocer la evolución temporal de las variables controladas del mismo ante perturbaciones del sistema. Para conseguirlo, es necesario plantear un modelo dinámico del proceso (en estado no estacionario), dependiente del tiempo y diferente del modelo en estacionario utilizado para el diseño del mismo.

De esta manera se puede ver la tendencia temporal de cada una de las variables controladas (caudal de salida del reactor, concentración de MTBE y temperatura del interior del reactor, cuyos lazos de control están explicados en el *Apartado 4*).

En primer lugar, se ha plateado el modelo físico del sistema. Debido a la complejidad del sistema, se ha tomado la siguiente aproximación: Se ha dividido el reactor PFR multi-tubular en cuatro tramos, aproximándose cada tramo a un reactor de mezcla perfecta. De esta manera se han obtenido cuatro reactores de mezcla perfecta en serie, de igual volumen ( $1/4$  del volumen total del PFR), como indica las *Figuras 18 y 19*.

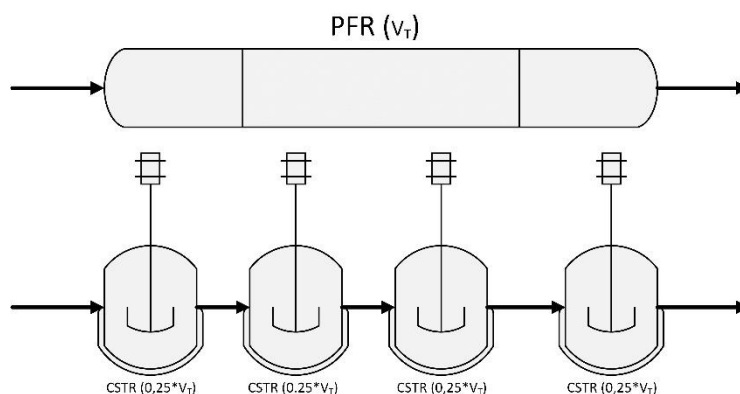


Figura 18. Aproximación PFR a CSTR

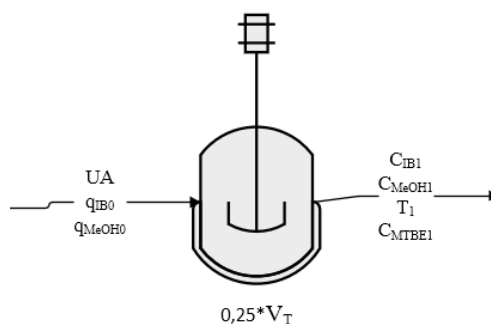


Figura 19. Aproximación del tramo 1 a un CSTR

Se han definido las variables que se van a utilizar para el control y las variables de estado, explicadas en la *Tabla 12*. Todas estas se modelarán como entradas al tramo.

*Tabla 12. Variables establecidas*

<b>Variables de control</b>	UA ( $W K^{-1}$ )
	$q_{IB0}$ ( $m^3 h^{-1}$ )
	$q_{MeOH0}$ ( $m^3 h^{-1}$ )
<b>Variables de estado</b>	$C_{IB1}$ ( $m^3 h^{-1}$ )
	$C_{MeOH1}$ ( $m^3 h^{-1}$ )
	$T_1$ ( $^{\circ}C$ )
	$C_{MTBE1}$ ( $m^3 h^{-1}$ )

El modelo dinámico obtenido está formado por los Balances de Materia en estado no estacionario para cada compuesto en un reactor de mezcla perfecta, además del Balance de Energía global. El procedimiento de obtención de estos Balances está explicado en el *Anexo I*.

$$\frac{dC_{IB1}}{dt} = \frac{\frac{\rho_{IB}}{PM_{IB}} q_{IB0} - q_{total} * C_{IB1}}{0,25V_T} - \rho_{A15} * (-r_{IB}) \quad \text{Ec. 13}$$

$$\frac{dC_{MeOH1}}{dt} = \frac{\frac{\rho_{MeOH}}{PM_{MeOH}} q_{MeOH0} - q_{total} * C_{MeOH1}}{0,25V_T} - \rho_{A15} * (-r_{IB}) \quad \text{Ec. 14}$$

$$\frac{dC_{MTBE1}}{dt} = \frac{(-q_{total} * C_{MTBE1})}{0,25V_T} + \rho_{A15} * (-r_{IB}) \quad \text{Ec. 15}$$

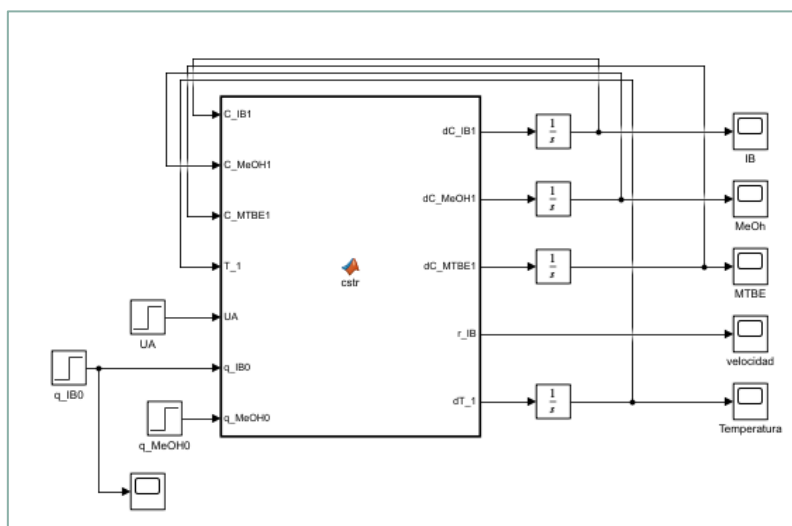
$$\frac{dT_1}{dt} =$$

$$\frac{\left( \frac{\rho_{IB}}{PM_{IB}} * C_{pIB0} * q_{IB0} + \frac{\rho_{MeOH}}{PM_{MeOH}} * C_{pMeOH0} * q_{MeOH0} + \frac{\rho_{MTBE}}{PM_{MTBE}} * C_{pMTBE0} * q_{MTBE0} \right) T_0 + (-\Delta H_r) * \rho_{A15} * 0,25V_T * (-r_{IB})}{0,25V_T * \rho_{A15} * \bar{C}_p} + \frac{(C_{pIB} * C_{IB1} + C_{pMeOH} * C_{MeOH1} + C_{pMTBE} * C_{MTBE1}) * q_{total} * T_1 + UA(T_1 - T_{mf})}{0,25V_T * \rho_{A15} * \bar{C}_p} \quad \text{Ec. 16}$$

Las Ecuaciones 13, 14, 15 y 16, correspondientes al Tramo 1, serían aplicables a todos los tramos del reactor, con pequeñas variaciones en las variables. Se dispone de dichas ecuaciones en el *Anexo I*.

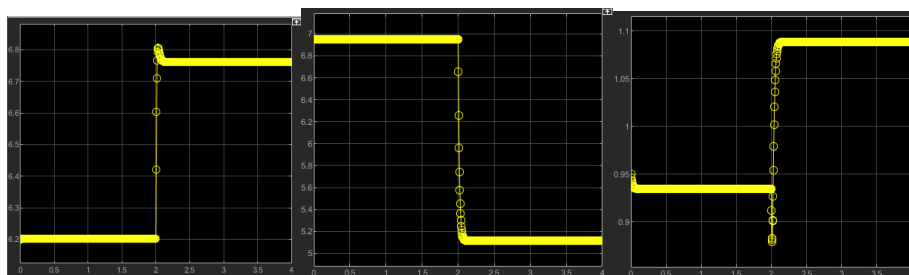
Por último, para realizar la simulación de la evolución de los caudales, se ha dispuesto del Balance de Materia Global, aplicable a todo el reactor, por el cual el caudal másico total de entrada es igual al caudal másico total de salida en cada tramo.

A continuación, se ha simulado el modelo dinámico del primer tramo en bucle abierto en *Simulink*, como indica la *Figura 20*. Se ha introducido una perturbación en la variable  $q_{IB0}$ , para ver la evolución de las demás variables en el tiempo.



*Figura 20. Modelo dinámico del primer tramo del reactor*

Se ha introducido una variación del caudal de isobuteno de entrada (aumento de  $+57 \text{ m}^3$ ). En la *Figura 21* se puede ver la respuesta de las variables de salida  $C_{IB1}$ ,  $C_{MeOH1}$  y  $C_{MTBE1}$  tras la perturbación.



*Figura 21. Evolución de  $C_{IB1}$ ,  $C_{MeOH1}$ ,  $C_{MTBE1}$*

Una subida del caudal de IB hace que, en primer lugar, aumente la velocidad de reacción al haber aumentado la concentración de uno de los reactivos. La concentración de metanol baja, en proporción, mientras que la concentración de MTBE aumenta lógicamente, casi al instante, al aumentar la velocidad de la reacción.

Por su parte, en la *Figura 22* se puede ver la evolución de la temperatura con el aumento de caudal. Ésta aumenta, ya que aumenta la reacción, aunque mínimamente. Esto se debe a que la

reacción es muy poco exotérmica, aporta muy poco calor en el balance de energía, por lo que un aumento en la velocidad de reacción no supone un cambio notable en la temperatura de reacción en este primer tramo.

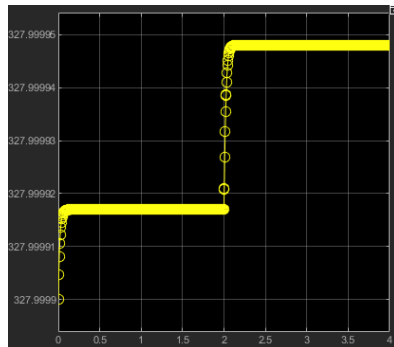


Figura 22. Evolución de  $T_1$

Por tanto, se puede concluir que un aumento del caudal de isobuteno a la entrada del reactor podría tener una respuesta favorable en cuanto a la concentración del producto de salida, sin afectar al balance termodinámico.

La simulación del control en bucle cerrado, debido a la complejidad del modelo, se realizará en trabajos futuros.

## 8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

---

En este trabajo se ha diseñado un reactor multi-tubular catalizado para la producción de 700000 kmol h<sup>-1</sup> de MTBE al año a partir de isobuteno y metanol, formado por 1694 tubos de acero inoxidable de 25 mm de diámetro interno y 1,65 mm de espesor, rodeados por una carcasa refrigerante de agua a 15°C. La longitud de reactor estimada, tras una simulación del comportamiento por el método de Runge-Kutta de Orden 4, es de 33,5 m. Se ha obtenido una conversión final de isobuteno del 84,5%.

Posteriormente, se ha llevado a cabo la simulación del comportamiento del reactor en el programa *Aspen Hysys*, obteniéndose una conversión del 88% para las mismas condiciones de entrada. Adicionalmente, se ha diseñado en este programa una torre de destilación que pueda extraer de la corriente de salida el componente más volátil, isobuteno. La torre de destilación diseñada está formada por 42 platos, una relación de reflujo igual a 2. Se ha conseguido una separación casi ideal de isobuteno, obteniéndose una corriente de cola con una pureza de MTBE del 81,5%.

A continuación, se ha diseñado un sistema de control regulatorio para poder mantener el reactor en unas condiciones óptimas. Se ha diseñado un lazo de control de la concentración mediante un control tipo ratio, cuya variable manipulada es el caudal de metanol, un lazo de control de la producción, cuya variable manipulada es el caudal de entrada de isobuteno; y un lazo de control de la temperatura del reactor, cuya variable manipulada es el caudal de agua refrigerante. A su vez, se han diseñado los lazos de control adecuados para la torre de destilación.

Además, se ha llevado a cabo un estudio de seguridad del conjunto reactor-torre, analizando las distintas situaciones de peligro y las posibles causas y consecuencias de las mismas. Los principales riesgos de la planta están relacionados con posibles fugas de compuestos inflamables y los cambios repentinos de presión y temperatura. A partir de este estudio, se ha diseñado un sistema de control para la seguridad, decidiéndose el tipo de válvulas a colocar en la planta, enclavamientos y sistemas de alivio de presión. Las variables más controladas en este sistema diseñado son la temperatura del reactor, la presión y la temperatura en la torre.

Finalmente, se ha llevado a cabo en el programa *MatLab* una simulación dinámica del reactor, tras un diseño de las ecuaciones dinámicas necesarias. Se han observado los efectos a lo largo del tiempo de una perturbación en las entradas en las variables de salida: un aumento del caudal de isobuteno en la entrada tiene resultados favorables, aumentando la concentración de MTBE a la salida.

No obstante, se deja para trabajos futuros el diseño y la simulación en este programa de los tres lazos de control diseñados para el reactor, de forma que se pueda analizar la evolución temporal de las variables de salida, y el correcto funcionamiento del control regulatorio.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

1. Ulmann, Fritz. Methyl Tert-Butyl Ether. *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007.
2. Monument Chemical. *MTBE – Technical Product Information*. 2020.
3. ASTRE. Éter Metil tert-butilico. *Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades*. 2016. [Citado el 15 de marzo de 2020]  
[https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts91.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts91.html).
4. World Health Organization. Methyl tertiary-Butyl Ether (MTBE) in drinking-water. *Guidelines for Drinking Water Quality*. 2005.
5. Hocking, M. Petroleum Refining. *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*. 2005, 18, págs. 593 - 636.
6. Helmenstine, A. M. Octane Number Definition and Example. *ThoughtCo*. 9 de Septiembre de 2019. [Citado el: 5 de Marzo de 2020.]  
<https://www.thoughtco.com/definition-of-octane-number-604586>.
7. National Library of Medicine. Tetraethyllead. *PubChem*. [Citado el: 15 de Marzo de 2020.]  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetraethyllead#section=Depositor-Supplied-Synonyms>.
8. Rosell, M. Occurrence and Fate of MTBE in the Aquatic Environment Over the Last Decade. *The Handbook of Environmental Chemistry*. 2007, Vol. 5, págs. 31 - 55.
9. Purswani, J. *Desarrollo y estudio biológico de un sistema de bajo costo para el tratamiento de aguas subterráneas*. Departamento de microbiología, Universidad de Granada. 2011. pág. 183, Tesis doctoral.
10. ICIS. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) Uses and Market Data. 27 de Abril de 2010. [Citado el: 2 de abril de 2020.]  
<https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/05/9076054/methyl-tertiary-butyl-ether-mtbe-uses-and-market-data/>.
11. ICIS. TIMELINE: A very short history of MTBE in the US. 5 de Julio de 2006. [Citado el: 2 de abril de 2020.]  
<https://www.icis.com/explore/resources/news/2006/07/05/1070674/timeline-a-very-short-history-of-mtbe-in-the-us/>.
12. García Mendoza, F. Diseño de la Sección de Purificación de una planta de Producción de MTBE. 2008.



13. Markets and Markets. Methyl Tertiary Butyl Ether Market. 2018. [Citado el: 3 de abril de 2020.] <https://www.marketsandmarkets.com/ResearchInsight/methyl-tertiary-butyl-ether-market.asp>.
14. Brelsford, R. LyondellBasell progresses on \$2.4-billion Gulf Coast PO-TBA plant. *Oil&Gas Journal*. Noviembre de 2019.
15. Marco Carrasco, Edilberto Guevara. Efectos ambientales del uso del Metil Terc-Butil Eter (MTBE) como oxigenante. *Ingeniería UC*. Junio de 2001. Vol. 8, págs. 1-11; 1316-6832.
16. Yuan, H. ETBE as an additive in gasoline: advantages and disadvantages. Campus Norrköping, The Tema Institute. 2006. pág. 40, Tesis doctoral.
17. Iborra, M; Izquierdo, F; Tejero, J. Experimental Study of the Liquid Phase simultaneous synthesis of MTBE and TBA. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2002, págs. 5359-5365.
18. Elkanzi, E. M. Optimisation of MTBE synthesis on a fixed-bed reactor system. *Chemical Engineering and Processing*, 2002, págs. 5359-5365.
19. The Editors of Encyclopaedia Britannica. Methanol – Chemical Compound. *Brittanica*. 2007.
20. Obtención de Metanol. *Textos científicos*. Agosto de 2005. [Citado el: 24 de marzo de 2020.] <https://www.textoscientificos.com/quimica/metanol/obtencion>.
21. ILO. ISOBUTENO. Organización Mundial de La Salud. [En línea] 2018. [Citado el: 25 de marzo de 2020.] [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=es&p\\_card\\_id=1027&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=1027&p_version=2).
22. Velásquez, J. J. Deshidrogenación Oxidativa de Isobutano. *Ingeniería e Investigación*. Diciembre de 2001.
23. National Library of Medicine. Tert-butanol. *PubChem*, 2019. [Citado el: 25 de marzo de 2020.] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tert-butanol>.
24. Dupont. Amberlyst 15, ficha técnica. 2019. [Citado el: 30 de abril de 2020.] Ficha técnica. <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D00927-en.pdf>.
25. Oktar, Nuray. Dynamic Analysis of Adsorption Equilibrium and Rate Parameters of Reactants and Products in MTBE Productions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1999. Vol. 77, págs. 406-412.
26. Di Girolamo, Marco. MTBE and alkylate co-production: Fundamentals and operating experience. *Catalyst Today*, 1999. Vol. 52, págs. 307-319.
27. LanXESS. Lewatic K-2621. 2011. Hoja de datos.

28. Nawaz, Zeshan. MTBE synthesis reactor modelling and optimization using an ASPEN custom modeler. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 2017. Vol. 45, págs.1-7.
29. Parra, D. Kinetic Study of MTBE liquid-phase synthesis using C4 olefinic cu. *Chemical Engineering Science*, 1994. Vol. 45, págs. 4563-4578.
30. Zhang, Tiejun. Integral Analysis of MTBE synthesis kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995. Vol. 34, págs. 730-740.
31. Tejero, Javier. Vapor-phase addition of Methanol to Isobutene on a Macroporus Resin. A kinetic study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989. Vol. 34, págs. 1269-1277.
32. Thorthon, R., Gates, B.C. Catalyst by Matrix-Bound Sulfonic acid groups: Olefins and paraffins formation from Butyl Acohols. *Journal Catalyst*, 1974. Vol. 34, págs. 275-286.
33. Matouq, Mohammed. Kinetics of Liquid Phase Synthesis of MTBE from TBA and Methanol catalyzed by Ion Exchange Resins. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2010. Vol. 25, págs. 825-831.
34. Rehfinger, Alwin. Kinetics of MTBE liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resins. *Chemical Engineering Science*, 1994. Vol. 25, págs. 3077-3089.
35. Seguas. Usos del agua en refrigeración y climatización industrial. *Aire Comprimido y frío industrial*, 2020.  
<https://www.seguas.com/agua-usos-refrigeracion-climatizacion-industrial/>.
36. Izquierdo, José Felipe. Equilibrium Constants for MTBE Liquid-Phase Synthesis. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1992. Vol. 37, págs 339-343.
37. Colombo, L, Cori, L. Dalloro, P. Equilibrium constant for the MTBE liquid-phase synthesis using UNIFAC. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1983. Vol. 2, págs 219-233.
38. Al-Jarallah, M.B. Kinetics of MTBE synthesis catalyzed by ion exchange resins. *Chemical Engineering*, 1988. Vol, 66, págs. 802-807.
39. Shaliq, Umar. Production of 20000 MTPD of MTBE from CH<sub>3</sub>OH & C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> by catalytic conversion. 2016. Pág. 177. Tesis doctoral.
40. Repsol S. A. Investor Update, 2018. Pág. 41. Análisis.
41. Argaam. SABIC to briefly shut down MTBE plant in Jubail, Febrero de 2014.
42. Haztech Consutants. On the integration of Hazard & Risk studies into a project environment. *iChem, Hazards XXII*, 2011. Vol- 156, págs. 47-52.
43. Metanol y seguridad química. 2020. [Citado el: 25 de mayo de 2020.]  
<https://www.textoscientificos.com/quimica/metanol/seguridad-quimica>.
44. Roth. Metanol. Ficha de datos de seguridad. 8 de mayo de 2019. [Citado el: 20 de junio de 2020.]

45. Isobuteno. Ficha de datos. 25 de mayo de 2020. [Citado el: 25 de mayo de 2020.] [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=1027&p\\_version=2&p\\_lang=es](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1027&p_version=2&p_lang=es).
46. Praxair. Ficha de datos de seguridad ISOBUTILENO. 8 de febrero de 2020. [Citado el: 20 de junio de 2020.] <http://www.praxair.com.mx/-/media/corporate/praxair-mexico/documents/safety-data-sheets/isobutileno-hds-p4614b-1998.pdf?rev=e2f7a0380df84bac8eb8b73605fdfb62>.
47. Braskem. MTBE. Ficha de datos de seguridad. 22 de febrero de 2017. [Citado el: 21 de junio de 2020.]
48. Thermo Fisher Scientific. Ficha de datos de seguridad. Tert butanol. 19 de febrero de 2019. [Citado el: 21 de junio de 2020.] <https://www.fishersci.es/store/msds?partNumber=10000730&productDescription=1LT+tert-Butanol%2C+99.5%25%2C+extra+pure&countryCode=ES&language=es>.
49. Merck. Ficha de datos de seguridad. 8 de febrero de 2018. [Citado el: 20 de junio de 2020.]
50. [www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com).
51. OCG Editors. CSB to hold July 15 meeting on MTBE plant accident. *Oil&Gas Journal*, 4 de Julio de 2004.
52. ARIA Database. Leak on a pipe conveying MTBE. *ARIA France*, 2004.
53. INSHT. Seguridad inherente: Ruta de síntesis y diseño de procesos. *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo*, 2016. Página 6.
54. Abedi, Mohammed. Inherent Safety evaluation in process plants – A comparison of methodologies. *Central European Science Journals*, 2005. Página 64.
55. Crawl, Daniel, Louvar, Joseph. Chemical Process Safety, 2002. Vol. 1, págs. 448-454.
56. Smith, J.M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 1997, quinta edición. Págs. 398-404.
57. Carbone Stainless Steel. *Ficha técnica del acero inoxidable 304/316*. 2017.
58. Velasco Aparicio, Francisco. Analizadores de proceso en línea. 2015. 978-84-9969-9530.